

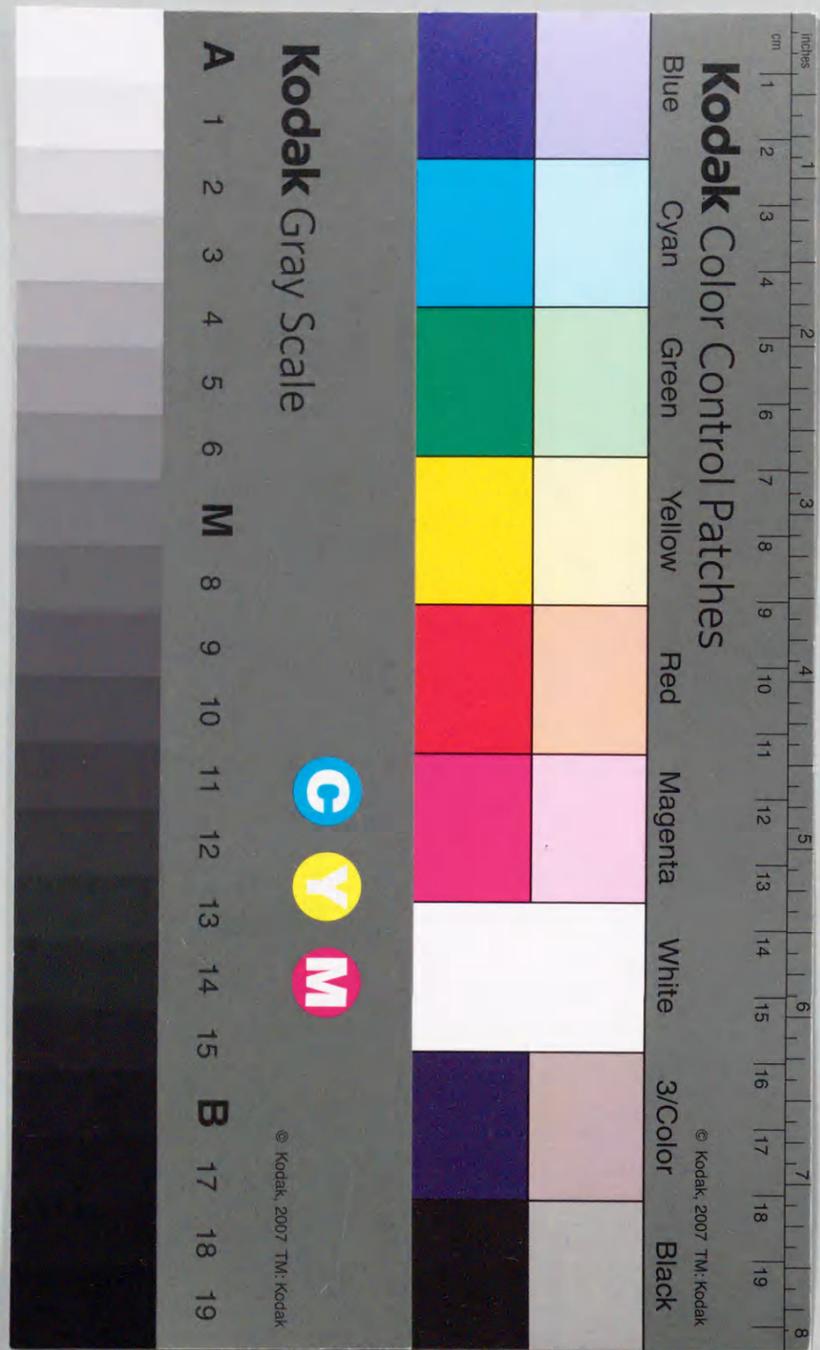
博士論文

液体イオウにおける光誘起重合化と
その緩和過程に関する研究

平成17年8月

広島大学大学院生物圏科学研究科

反口 佳史



①

目次
第一章 序論
1.1 光誘起重合化
1.2 液体イオウ

博士論文

液体イオウにおける光誘起重合化とその緩和過程に関する研究

1.3 実験装置
1.4 結果と考察
1.5 結論

第二章 実験方法

1. 装置
2. 試薬
3. 測定方法
4. 測定結果
5. 考察
6. 結論

広島大学大学院生物圏科学研究科
環境計画科学専攻
坂口佳史
指導教官 田村剛三郎 教授

第三章 結論
3.1 結論
3.2 参考文献
3.3 謝辞

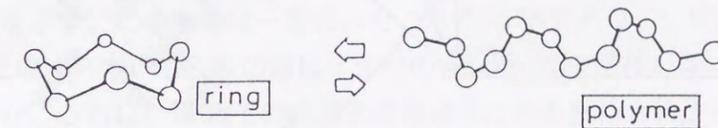
目次

第1章 序論	
1. 1 結晶構造	1
1. 2 電子状態	4
1. 3 液体イオウの重合化に伴う諸物性の変化	6
粘性	
熱力学的性質	
鎖の割合、長さの温度変化	
構造	
電子状態	
重合化の素過程	
1. 4 本研究の目的	17
第2章 実験方法	
2. 1 測定装置	20
測定システム	
石英ガラス製光学セル	
測定試料部への試料の導入	
試料の加熱	
2. 2 測定方法	26
緩和時間の測定	
光吸収スペクトルの測定	
2. 3 計算方法	28
光吸収係数の計算方法	
光誘起吸収係数の計算方法	
光誘起透過率 $\Delta T/T$ と光誘起差吸収係数 $\Delta \alpha$ の関係	
第3章 結果および考察	
3. 1 重合転移温度 T_p 以下における光誘起現象	
3. 1. 1 重合転移温度 T_p 以下における光誘起現象	33
3. 1. 2 速い緩和	44
3. 1. 3 遅い緩和	52

Wiewirowskiらの提唱する電荷移動錯体	
電荷移動錯体の熱的生成	
光誘起凝固点降下	
光照射による電荷移動錯体生成の促進	
3.2 緩和時間の温度変化	60
3.3 照射条件の違いによる緩和時間の変化	
3.3.1 照射光強度、照射時間による違い	66
3.3.2 サイズ効果	71
3.3.3 緩和中における光照射による効果	73
3.4 巨大高分子の生成	75
第4章 まとめ	90
謝辞	91
付録A 石英ガラス製光学セルの作製方法	92
付録B 長寿命生成物として考えられるもののもう一つの可能性	110
参考文献	124

第1章 序論

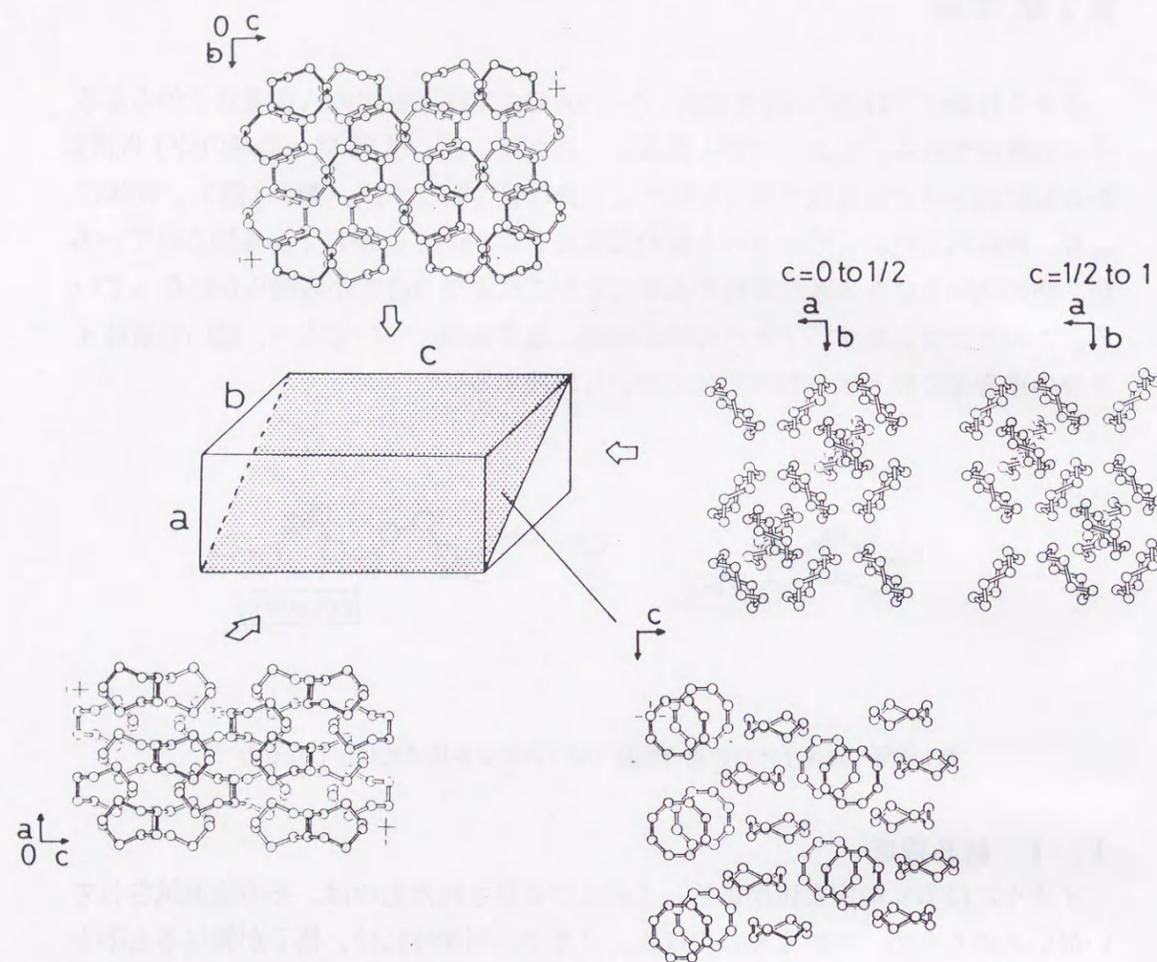
イオウは融点（113℃：斜方晶系）から160℃までは王冠状の八員環分子からなる分子性液体である。しかしながら温度を上昇させると、160℃で八員環の分子性液体から鎖状高分子と八員環の混合状態へと重合転移を起こす[1]（第1-1図）。転移により、色は明黄色から暗赤色へと劇的な変化を示す[2]ことが古くから知られているが、他の諸物性にも大きな変化のあることがこれまでの研究から明らかになっている。この章では、まず、イオウの結晶構造、電子状態について述べ、続いて液体イオウの重合化に伴う諸物性の変化について概観する。



第1-1図 液体イオウの重合転移（分子の変化を模式的に示したもの）。

1. 1 結晶構造

イオウには多くの同素体がある。これまで発見されたものは、その後追試されていないものも含め、30あまりにのぼる。イオウの同素体には、格子が異なるものと分子の構造が異なるものの二種類があるのが特徴である。分子構造としては、環状のものと鎖状のものがあるが、その構成原子数は様々である。分子構造として最も安定な八員環分子が集まって格子を組む場合は斜方晶系や単斜晶系などの形をとる。鎖状分子が主構成要素となった結晶としては、繊維イオウや層状イオウ等が知られている。これらは数十kbarの圧力下の液体状態から急冷することによって得られる。また、ゴム状のアモルファスイオウも存在し、これも鎖状分子が主成分であると考えられている。これら鎖状分子が主構成要素となったイオウは室温で不安定であり、やがて α イオウに戻ってしまう。

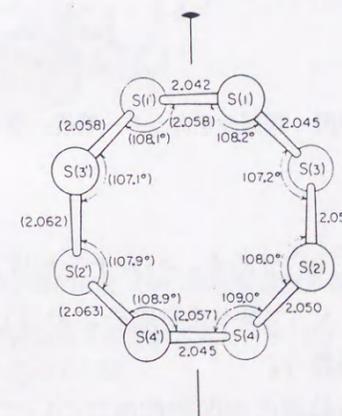


第1-2図 α イオウの結晶構造. (b-c面、a-面、a-b面 ($c=0$ から $1/2$ までのものと $c=1/2$ から 1 までのもの)への投影図とa-b面の対角線とc軸で作った断面図.)

数あるイオウの同素体のうち、最も安定なのは α -イオウである。これは八員環分子で構成された斜方晶系の結晶である。格子定数は $a=10.46\text{\AA}$, $b=12.87\text{\AA}$, $c=24.49\text{\AA}$ で、単位格子には16個の分子(128個の原子)がある。密度は 2.069 g/cm^3 である。第1-2図に α -イオウの単位格子中の分子の並びを示す。この図の中で分子の並びを

よく表したのは、a-b平面の対角線とc軸で切り取られた断面図であり、その形から、“クランク軸”構造と呼ばれている。縦の並びに着目すると、一列ごとに八員環分子の向きが交互に入れ替わっている。第1-3図に、一八員環分子に着目したときの結合距離、結合角を示す。平均原子間距離は 2.037\AA 、平均結合角は 107.48° である。また、第1-4図に示すように、二面角(dihedral angle)¹は 90° に近い 85.3° である。二面角がこのような値をとるのには、後に述べる隣接する孤立電子対(lone pair electrons: 以下、LP電子と記す)同士の交換斥力が大きく寄与していると考えられている。二面角の符号の並びに着目すると、八員環分子の場合は++++...のように交互に並んでいる。これに対し、鎖状分子の場合は+++...または---...のように同符号で並んでいる。この場合、その符号によって左巻きか右巻きかが決まる。第1-5図に、ある八員環分子に着目したときの、隣接する分子のうち一番近い原子との距離を表したものを示す。この距離が一番近いところで 3.37\AA であり、いずれも $3.37\sim 3.80\text{\AA}$ の距離に収まっている。この値はイオウのvan der Waals半径 1.85\AA [3]の二倍よりやや小さいが、これは、LP電子の軌道と近接分子にある反結合軌道との間に何らかの相互作用が働いて生じたものと考えられる。

$95.5\sim 119^\circ\text{C}$ では、 β -イオウが安定である。これは、 α -イオウを加熱融解し、徐々に冷却して得られる、針状の結晶である。 β -イオウも八員環分子で構成されているが、こちらは単斜晶系の構造をもつ。 α -イオウの融点が 113°C であるのに対し、 β -イオウの融点は 119°C である。

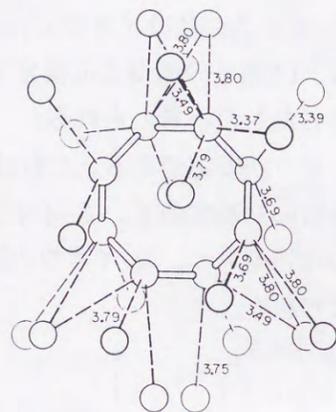


第1-3図 八員環分子内の原子間距離、結合角

¹ある原子A1に着目したとき、隣の原子A2との関係は両者の距離(最近接原子間距離)で決まり、次の原子A3との関係は結合角で定まる。そして、その次の原子A4との関係を考えるとき、最近接原子間距離と結合角だけではその位置を定めることができず、A1-A2-A3でつくられる面とA2-A3-A4でつくられる面の角度を定める必要がある。これを二面角という。



第1-4図 (a)S原子のつながりの様子、(b)特に二面角の符号の並びに着目して、八員環分子の場合と鎖状分子の違いを示したもの。



第1-5図 隣接分子のうち一番近い原子との距離

1. 2 電子状態

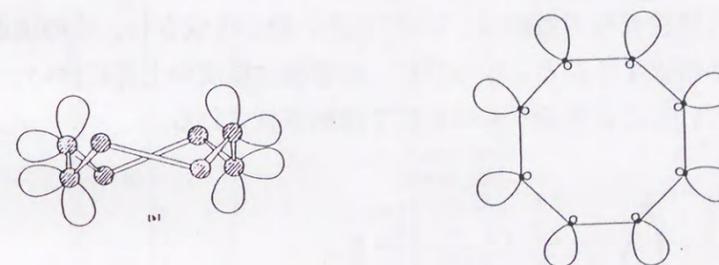
イオウの最外殻電子配置は $3s^2 3p^4$ である。S₈分子を形成した場合、四個のp電子うち二個が結合軌道(σ軌道)に入ってS-S共有結合に参加し、残り二つが共有結合に直接関与しないLP電子として振舞う。

八員環分子におけるLP電子の軌道の空間的配置については、計算機実験でこれまで求められたことがなく、正確なことはまだわかっていないのが現状である²。しかしながら、その描像の直観的理解はなされている。最も単純に考えたモデルとして

²HS₂を対象とした計算結果は文献[2(b)p.20]に詳しく載せられている。

は、 sp^3 混成軌道が形成されると仮定した第1-6図のようなものがある[4]。すなわち、正四面体の中心にイオウ原子が存在して、そこから四つの頂点に広がった sp^3 混成軌道を考える。そのうち隣り合う二つがσ軌道、残りの二つがLP軌道となり、σ軌道がつながって八員環を形成する。実際にはこのような sp^3 の混成は起こっていないことが紫外線光電子分光の測定結果[5]から明らかになっており、LP軌道はπ的に振舞い、さらにd軌道がLP軌道と混成して、いわば八つの原子間で共鳴状態にあると考えられている[1(b)p301,(c)p1.]。また、鎖状分子においてもπ結合が形成されており、これが鎖状分子の安定性(イオウの化合物との比較)に寄与しているといわれている[6]。

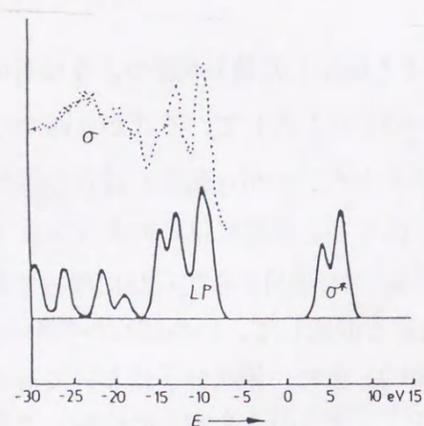
第1-7図に、結晶イオウのバンド構造を示す[7]。実線はLCAO-MO法で求めた計算値であり、点は光電子分光の結果[8]である。LPバンドとσバンドは分離しており、両者の混成はないといえる。LP軌道は価電子帯の最上部を形成し、反結合軌道(σ*軌道)が形成する伝導帯との間には、ギャップが存在する。斜方晶系の場合、このギャップは約4eV[9]であり、これによりイオウは絶縁帯として振舞う³。



第1-6図 LP軌道の空間的配置 (sp^3 混成軌道が形成されると仮定した場合)

左の図が八員環分子を横から見たときの図
右の図が上から見た図

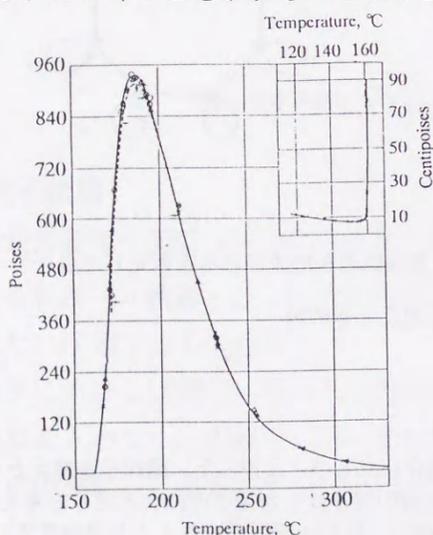
³結晶における電子構造については、ここで紹介したものとは違った、励起子を考えたモデルがある[10]。小さい分子で電子の励起が起こった場合、励起後の電子はその電子内にとどまると考えられるので、励起によってできたホールとクーロン相互作用を及ぼし、励起子を形成することが充分考えられる。このモデルはこのような点を考慮したもので、このモデルの提唱者によれば、結晶イオウにおいてはバンド間遷移の吸収エネルギーが約9eV、励起子吸収によるものが約4eVである。



第1-7図 結晶イオウのバンド構造.
実線はLCAO-MO法で求めた計算値. 点は光電子分光の結果.

1. 3 液体イオウの重合化に伴う諸物性の変化

粘性 第1-8図に粘性係数の温度変化[11]を示す。融解後から159℃までほぼ10センチポアズ⁴であった粘性係数は、重合転移温度 $T_p=160℃$ のところで一桁程の急激な増大を示し、その後も180℃まで、転移前と比べると四桁大きい値にまで増大を続ける。180℃を過ぎると、一転して、粘性係数は温度の上昇に伴って急速に減少していく。このような粘性係数の振舞は、160℃で長い鎖が生成され、その後温度上昇に伴って鎖の数が増大すること、ならびに、転移後は温度の上昇に伴い、生成された鎖が切断されていくことを示すものとして理解されている。

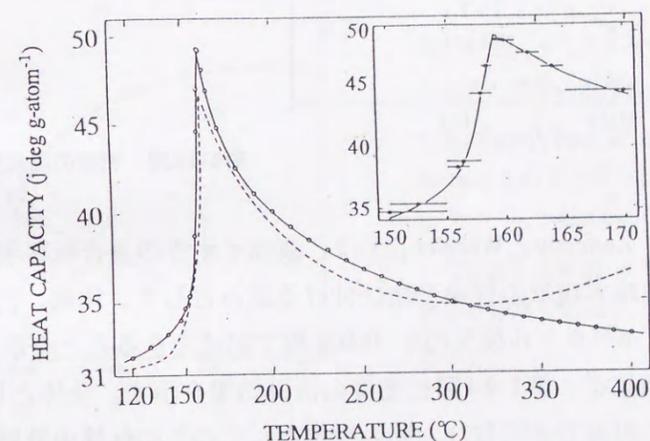


第1-8図 粘性係数の温度変化[11].

⁴ 1ポアズ=1×10⁻¹Pa·s. cf. 水の20℃における粘性係数は1センチポアズである。

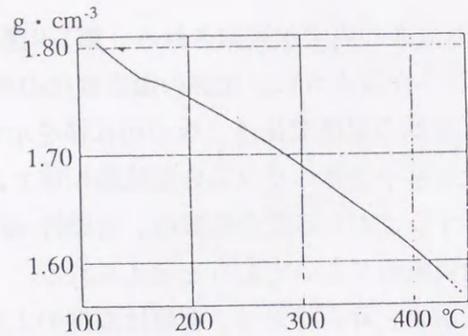
熱力学的性質 T_p 近傍では、熱力学的にも大きな異常が観測される。第1-9図に比熱の温度変化[12,13,14,15]を示す。図から明らかなように、比熱の温度変化の曲線は T_p においてλ型の極大をもつ。このような比熱の温度変化は二次の相転移を示すものであり⁵、磁性体における常磁性-強磁性転移や液体ヘリウムの超流動転移でよく知られた現象である。したがって、液体イオウにおける重合転移は、常磁性-強磁性転移においてスピンの整列するような協力現象的なものであると考えられる。

第1-10図に密度の温度変化[16,17,18,19]を示す。 T_p 近傍では、密度は温度の上昇に対して直線的な減少を示さず、ほぼ一定になるという異常な振舞を示す。この転移温度近傍の密度変化を詳細に調べる[20,21]と、第1-11図に示すようなλ型の明瞭な変化が観測される。さらに転移温度の極く近傍における密度変化を調べると、第1-12図のように転移温度で密度が不連続に変化していることがわかる。このことは、この転移が一次の相転移であることを示している。このような、一次の相転移と二次の相転移の特徴を合わせもった液体イオウの重合転移の現象は、他に例のないユニークな転移現象である。

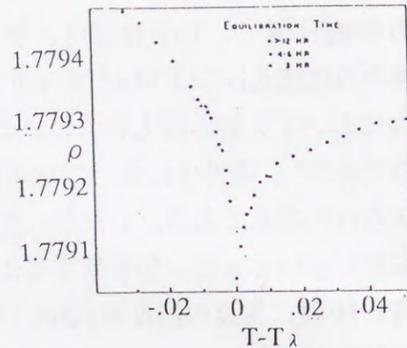


第1-9図 比熱の温度変化[13]. 白丸はWest[13]の測定点、実線はWestの測定点をスムージングした線. 点線はBraune と Moller [14] の測定点をスムージングした結果である。

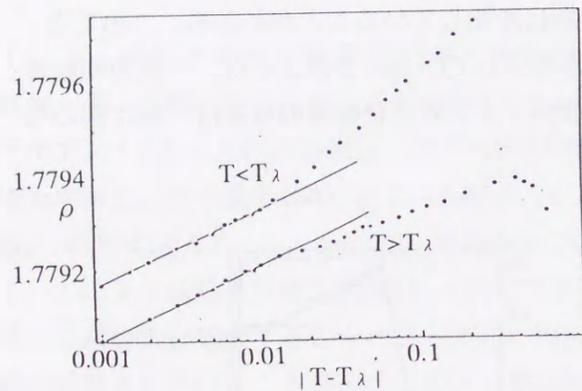
⁵ 一次の相転移はギブスの自由エネルギーの一次微分が不連続になること、すなわち、体積やエントロピーが不連続に変化することや、潜熱の存在によって特徴付けられる。これに対し二次の相転移は、二次微分が不連続になること、すなわち、比熱や膨張係数が不連続に変化することによって特徴付けられる。



第1-10図 密度の温度変化[19] (液体領域の全体図)



第1-11図 密度の温度変化[21] (Tp近傍)

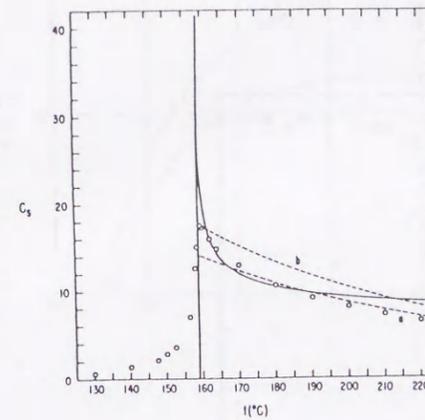


第1-12図 密度の温度変化[21] (Tp近傍)

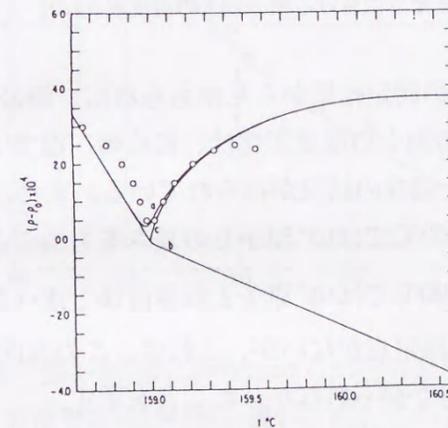
Wheelerら[22]、KennedyとWheeler[23]は、液体イオウの重合転移現象をこれまで知られた相転移や臨界現象の理論と結び付ける試みとして、比熱、密度で観測されるλ型の変化が、nベクトル模型の $n \rightarrow 0$ の極限で記述できることを示した⁶。第1-13図に比熱の計算結果を、第1-14図に密度の計算結果を示す。全体として転移温度近傍での振舞をよく再現できており、協力現象としてのこの転移の性質をよく表していると考えられる。よくみると、比熱、密度の計算結果ともに重合転移温度以下で実験データとの一致がよくないが、これについて彼らは、別の種類の協力的効果が起こっていることを示したものだと考えている。このことについては、考察のこ

⁶De Genne[24]が示したように、nベクトル模型で形式的に $n=0$ とおくと、これは自己排除鎖の問題に対応する。最近になって、 $n=1$ 、すなわち、イジング模型を用いるとさらによく記述できるという報告もなされている[25]。

ろで再度検討する。



第1-13図 nベクトル模型を使って計算した場合の比熱の温度変化。(縦軸の単位は $\text{joules/mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。実線: Wheelerらのモデルで計算した結果、丸: West[12]による実験値、点線: TobolskyとEisenbergの理論に基づいて計算した結果。aとbでは用いたパラメータが異なっている。詳しくは文献[22]を参照のこと。)

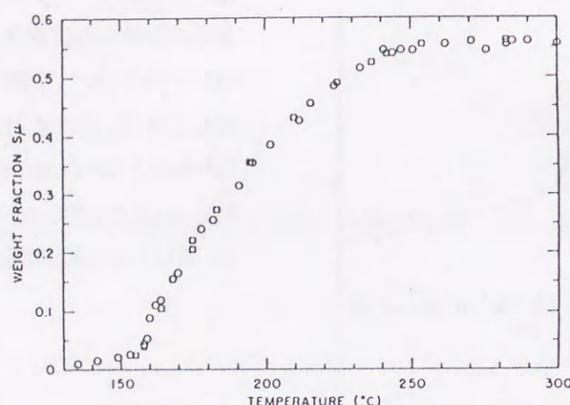


第1-14図 nベクトル模型を使って計算した場合の密度の温度変化。($\rho_0 = 1.7735 \text{ g/cm}^3$ 。白丸: SauerとBorst[20]が求めた実験値、a: Kennedyらのモデルで計算した結果 ($K_1 = 10^{-12}$)、b: TobolskyとEisenbergの理論に基づいて計算した結果、c: Kennedyらのモデルで計算した結果 ($K_1 = 0$)。詳しくは文献[22]を参照のこと。)

鎖の割合、長さの温度変化 Tp以上の温度領域における鎖の存在は、急冷実験[26,27,28,29]や、帯磁率[30]、電子スピン共鳴 (ESR) [31,32,33]の測定[において観測される不対電子の存在、その他、構造解析等の実験結果から明らかになっている。ここでいう急冷実験とは、八員環分子のイオウが二硫化炭素 (CS_2) に溶け、鎖状のイオウが CS_2 に溶けないという性質を利用し、液体イオウを急冷し、固体にし、 CS_2 に溶けない鎖状のイオウの量を測定する実験のことをいう。

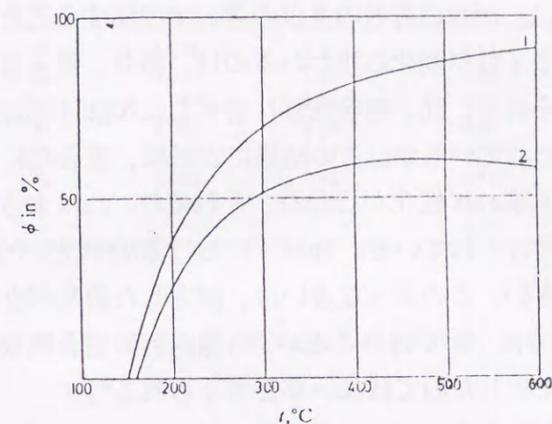
第1-15図に液体イオウを急冷し、 CS_2 に溶けないイオウの量を測定することに

よって得られた鎖の濃度の温度変化[29]を示す。鎖の割合は T_p で急速に増大するが、このときは数パーセント程度である。その後、温度の上昇に伴って次第に鎖の割合は増加し、300°Cでは56%程度になる。

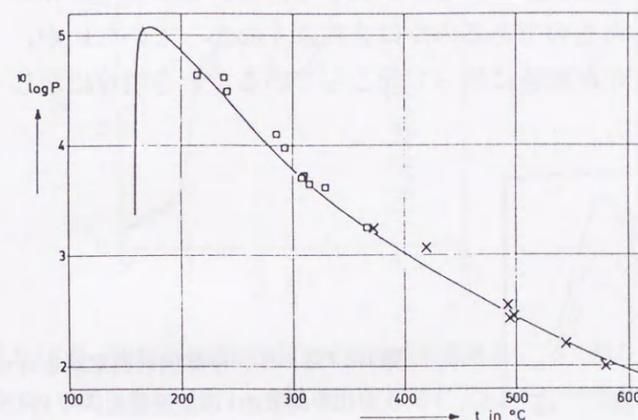


第1-15図 急冷実験から得られた、液体イオウにおける鎖の割合の温度変化[29]

第1-16図(a)(b)に帯磁率の測定およびESRの測定結果から見積もられた、鎖の割合、鎖の平均の長さの温度変化を示す。鎖の割合の温度変化は、転移後、温度上昇に伴い鎖の割合が増加するという第1-15図と同様の結果が得られている。また、鎖の長さの温度変化の図からは、転移後の約200°Cでは 10^5 原子もの長さをもつこと、そして温度の上昇に伴って鎖が短くなり、400°Cでは 10^3 原子と転移直後と比べ2桁短くなっていることがわかる。200°C以下では測定点がないが、これは、この温度領域では信号が微弱で、観測するのに十分な信号が得られなかったことを示す。KoningsbergerとDeNecf[33]が高感度のESR測定器を用いて測定した結果によると、ESR信号の観測可能な最低温度はもう少し下がり、172°Cである。急冷実験から得られた結果によれば、この温度では既に十数%の鎖が存在しているので、ESR信号ももっと大きい強度で観測されるはずである。またこのことは、急冷実験から得られた T_p 以下の温度においても鎖が存在するという結果とも矛盾する。これについては、「第3章 結果と考察」のところで再度検討する。



第1-16図(a) 帯磁率の測定から得られた鎖の割合の温度変化[30]. 1と2では解析の仕方が異なっている. 詳しくは文献[30]を参照のこと.

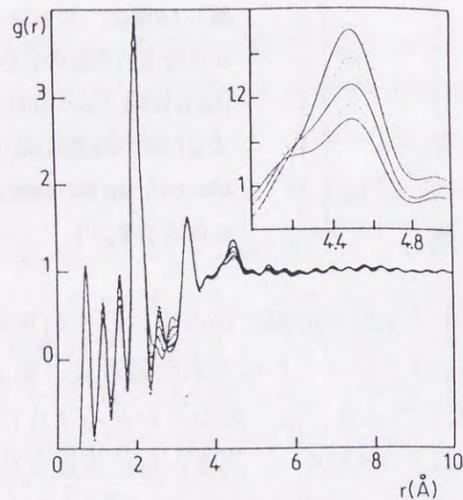


第1-16図(b) 帯磁率、NMRの測定から得られた鎖の長さの温度変化 [1(b)p121.]. □はGardnerとFraenkelによるESRの測定結果[31]、×はMassenとvan der Leedenによる帯磁率の測定結果[30].

構造 第1-17図にBellissentらが行った中性子線回折測定から得られた対相関関数 $g(r)$ の温度変化[34]を、表1-1に、この $g(r)$ のピークから求めた最近接、第2近接、第3近接の原子間距離、原子数の温度変化を示す。図、表からわかるように、第1ピーク、第2ピークには、位置(2.05Åおよび3.35Å)、高さともに温度変化がみられない。これに対し、4.50Åにある第3ピークは温度を上げていくと T_p で急激に小さくなっている。Winterら[34]も中性子線回折測定(運動量移行 Q の範囲は0.2から50Å⁻¹まで)を行っているが、彼等の結果においても同様の変化が観測されている。Winterらの測定からは、さらに5.3Åにある第4ピークまで求められていて、これが温度上昇にともない大きくなるという結果が得られている。このような $g(r)$ における各ピークの振舞いは八員環分子から鎖状高分子に変わったと考えると予想される結果

と一致している⁷。すなわち、八員環分子においても鎖状高分子においてもS-S共有結合が保持されており、両者の違いは二面角の符号の並びの違いで説明することができることから、原子間距離または原子数に変化の現われるのは、第3、第4またはそれ以降の近接原子であると考えられる。尚、重合転移に着目したX線回折測定もTompsonとGingrich[36]によって行われているが、この結果によれば、重合化にともなって第2近接原子間距離 r_2 、原子数 n_2 に変化が現われ、それぞれ、 r_2 は大きい側へ、 n_2 は4から3へ小さくとなると報告されている。Tp以下における $n_2=4$ という値は、中性子線回折の結果と比べて大きい。このような違いは、測定した散乱ベクトルの大きさ k の範囲がX線回折の場合のほうが小さいことや、X線回折の場合吸収が大きく測定が困難であることによって生じたのではないかと考えられる⁸。

第1-18図に中性子線回折実験[35]からえられた、第1、第2ピークに着目した $0 < Q < 4(\text{\AA}^{-1})$ の範囲の構造因子 $S(Q)$ の温度変化を、第1-19図に第1、第2ピークの温度変化を示す。第1、第2ピークの転移に伴う大きく変化が観測される。この変化が構造上のどのような変化を反映したものであるのかはまだよくわかっていないが、この変化は何らかの大きな構造変化が転移に伴って起こっていることを明瞭に示している。



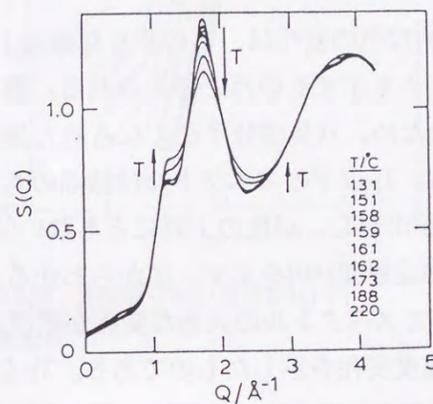
第1-17図 中性子線回折測定から得られた対相関関数 $g(r)$ の温度変化[34]。約4.5Åにある第3ピークは、右上に拡大して示してある。点線、実線の区別なく、ピークの大きいものから順に、130、150、170、200、250、300°Cのデータを示す。(測定した運動量移行の範囲は0.4から16Å⁻¹までである。)

⁷ Winterらによれば、Tp以下の液体状態におけるデータを結晶の α イオウのものと比較することにより、Tp以下においては、6原子が球状にあつまった分子として存在すると考えられている。

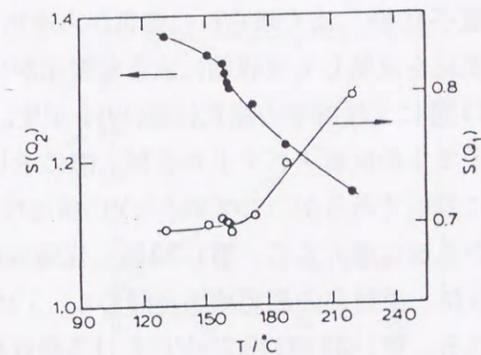
⁸ しかしながら、中性子を用いるかX線を用いるかによる本質的な違いを表わしている可能性も否定できない

$T/^\circ\text{C}$	r_1	r_2	r_3	n_1	n_2	n_3
130	2.056	3.35	4.51	1.86	3.12	7.52
150	2.050	3.34	4.50	1.85	3.07	7.41
170	2.049	3.33	4.50	1.85	3.05	7.18
200	2.048	3.33	4.49	1.84	3.04	6.96
250	2.045	3.33	4.50	1.86	3.00	6.66
300	2.042	3.34	4.50	1.90	2.92	6.45
S_8	2.044	3.31	4.43-4.68 4.51	2	2	2+1 3

表1-1 最近接、第2近接、第3近接の原子間距離、原子数の温度変化[34].

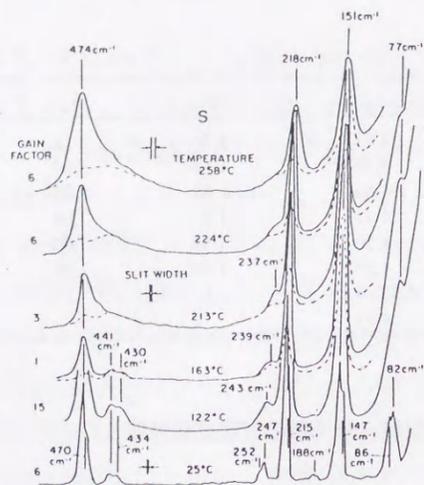


第1-18図 中性子線回折測定から得られた構造因子 $S(k)$ の温度変化(第1、第2ピークに着目したもの)[35].



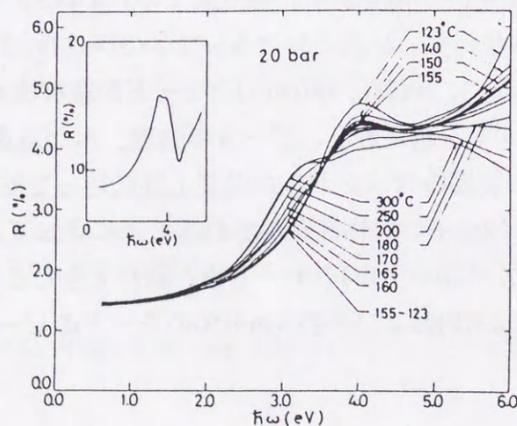
第1-19図 構造因子 $S(k)$ の第1、第2ピークの温度変化[35].

第1-20図にラマン散乱の測定結果[37,38]を示す。融点直上の122°Cのデータは室温の結晶のものと変わらない。すなわち、結晶における S_8 分子の D_{4h} 対称性から導かれる $A_1(218, 474\text{cm}^{-1})$ 、 $E_2(84, 151\text{cm}^{-1})$ 、 $E_3(248, 437\text{cm}^{-1})$ のモードが融解後も保たれている。しかしながら、温度が160°Cを越えると、ピークの強度、幅が急速に小さくなっている。特に、400-500 cm^{-1} の範囲のスペクトルが温度上昇に伴って拡がりかつ成長することについては、熱的に S_8 分子の対称性が乱されることによってラマン活性になると考えられる411 cm^{-1} (B_1)、471 cm^{-1} (E_1)のモードや、鎖ができたときにラマン活性になると予想される $\sim 420\text{cm}^{-1}$ (E)および $\sim 450\text{cm}^{-1}$ (A)のモードのピークが成長した結果と考えることができる。

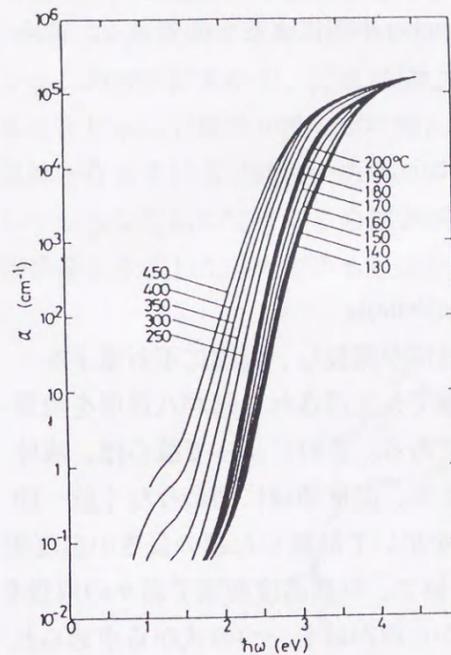


第1-20図にラマン散乱の測定結果[37]

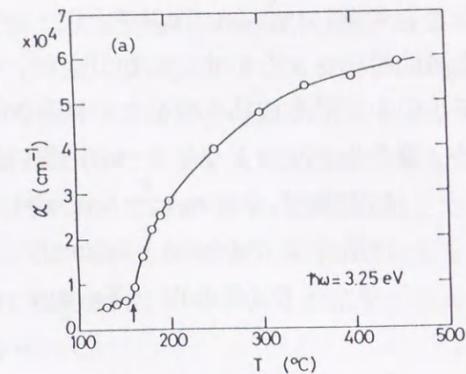
電子状態 よく知られた黄色から赤色への劇的な色の変化は、このような構造上の変化を反映して吸収端に大きな変化が生じたことを示すものだと考えられる。第1-21図に光反射率の測定結果[39]を示す。比較のため、八員環分子からなる斜方晶系イオウの反射スペクトルを挿入図に示してある。Tp以下のスペクトルは結晶のものに類似であるが、Tpで約3.2eVに新たなバンドが出現し、温度の上昇にともない強度が急速に増大する。第1-22図に光吸収係数の測定結果[40]を示す。図からわかるように、反射率の測定結果と同じく、3.25eV近傍でスペクトルの大きな変化が観測される。第1-23図は3.25eVにおける吸収係数の温度変化を示したものである。Tpを境に吸収係数が急激に増大している。この吸収係数の温度変化の振舞は、第1-15図の鎖の割合の温度変化との振舞とよく似ているが、実際に3.25eVにおける吸収係数の値と鎖の割合の相関をみると、第1-24図のように両者にはよい相関のある。このことは、3.25eVに出現したバンドが鎖状高分子の生成と大きく関わっていることを示すものである。



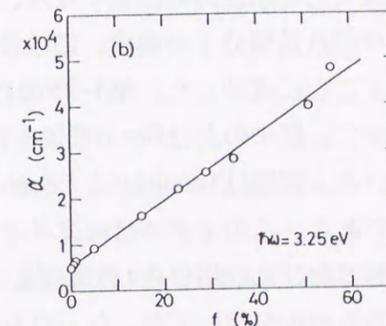
第1-21図 光反射率の温度変化[39].



第1-22図 光吸収係数の温度変化[40]の温度変化



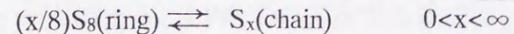
第1-23図 $\hbar\omega=3.25\text{eV}$ における光吸収係数の温度変化[40]



第1-24図 $\hbar\omega=3.25\text{eV}$ における光吸収係数の値と鎖の割合の関係[40].

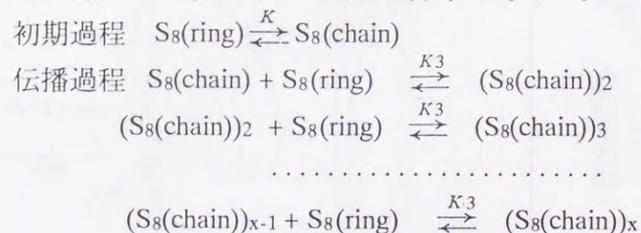
重合化の素過程 液体イオウの重合化がどのようにして起こっていくかという素過程の問題については理論的側面、特に化学反応論的立場から、これまでいくつかのアプローチがなされてきている。

そのうち最も古いものはPowellとEyring[41]が1940年代に行ったもので、彼等は

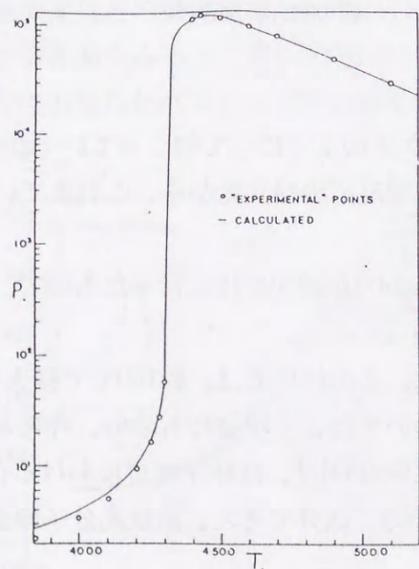


なる反応式を考え、粘性の計算を行った。この結果では、約180°Cで極大をもつという粘性の温度変化の大まかな振舞いについてはよく示せたものの、Tpにおける粘性の急激な増大は再現できなかった。またGccc[42]は、液体イオウにおける化学平衡を八員環分子 $S_8(\text{ring})$ と鎖状高分子 $S_n(\text{chain})$ の二成分で考え、鎖状高分子の濃度、鎖の

長さを考慮し、さらにTp以下と以上を分けて取扱うことにより、Tpにおける粘性の急激に変化をよく示すことができた。しかしながら、化学反応論的立場にたったモデルの中で最も成功を取めたのはTobolsky と Eisenberg[42]によるものである。彼らは、重合化を次のような二つの過程に分けて考えた。

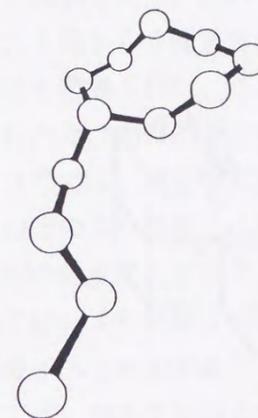


すなわち、重合化の初期過程として、まず、八員環が開裂し、両端に不対電子をもった八原子の短い鎖が生成され、続く伝播過程で、生成された鎖が八員環を攻撃し、次々と連鎖反動的に長くなる、というものである。これによって彼らは、液体イオウの八員環分子の濃度、鎖の長さの温度変化を、温度領域に関わりなく統一的に示すことに成功した。第1-25図にこのモデルを用いて計算した鎖の長さの温度変化を示す。図中の丸はGccの理論を用いて求めた値で、転移温度前後で別々の取扱をしている。実線はTobolsky と Eisenbergのモデルから導かれる一つの式から求められた値である。このモデルは液体イオウの重合化に関係した論文の中で、有用なモデルとしてたびたび用いられている。先に紹介した、帯磁率やESRの測定結果の解析はこのモデルを用いておこなったものである。



第1-25図 Tobolsky と Eisenberg のモデルを用いて計算した鎖の長さの温度変化[43]. ○はGccの方法[42]で求めた値.

また最近では、計算機シミュレーションを行い、八員環分子から鎖状高分子にいたるまでの構造変化のようすを詳しく調べようという試みもなされている。Stillinger [44]らは、経験的に求めたポテンシャルを用いた液体イオウの分子動力学シミュレーションの計算結果から、高温にしていくと、第1-26図のような、三配位構造をもつおたまじゃくし構造が準安定状態として出現するため、これが重合化する際の反応媒体となっている可能性があるという指摘をしている。しかしながら、このシミュレーションにおいては電子の効果があらわには考慮されておらず、この結果が現実の系をよく表したものであるとは必ずしも言い難い。



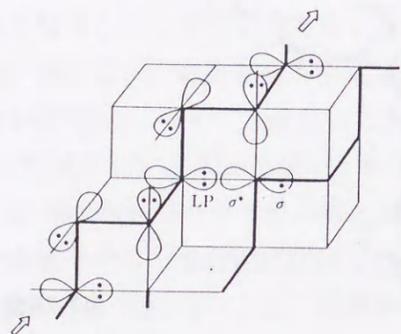
第1-26図 おたまじゃくし構造[44].

1. 4 本研究の目的

このように液体イオウの重合化の素過程について、理論的にはいくつかのモデルがたてられてきているが、これを実験的に明らかにしようとした例は皆無である。特に、重合化が起こるためにはまず八員環が開裂することが必要だと予想されるが、八員環分子開裂に至るまでの電子の励起過程から重合化の素過程を調べようとした試みはこれまでのところ、実験的にも理論的にも全くなかった。しかしながら、このような視点から重合化の素過程を考えていくことは重要である。

イオウのようにLP電子の存在する系では、LP電子の存在が構造を決定する上で大きな役割を果たしていることが知られている。イオウと同族(VIA族)のセレンにおいてもLP電子が存在するが、このLP電子が結晶で安定に存在するセレン鎖の構造決定に大きな役割を果たしている[45]。第1-27図に、セレン鎖におけるLP軌道の空間的配置を模式的に示した。一本のセレン鎖においては、LP軌道間の交換斥力およ

びLP軌道と σ^* 軌道との相互作用により二面角が 90° に近い 101° に規定される。また、このようなセレン鎖が並んで三方晶系の結晶を形成すると、LP電子が隣接する原子鎖の σ^* 軌道と向い合うため、鎖間に比較的強い結合が存在する。このため、鎖間距離がセレンの van der Waals 半径の2倍より短くなっている。また、同じくLP電子をもつ As_2S_3 、 As_2Se_3 のようなアモルファス半導体においては、光黒化現象[46]のような、LP電子の光励起によって誘起されたと考えられる現象の起こることが知られている。これは、LP電子が σ^* 軌道に励起されることにより、隣接するLP軌道間の交換斥力が弱まり、かつ、LP軌道と σ^* 軌道との引力が強まることによって、層間相互作用が強まった結果生じた現象であるという理解の仕方がなされている[47]。



第1-27図に、セレン鎖におけるLP軌道の空間的配置。

イオウの場合、LP軌道から σ^* 軌道への電子の励起が起こると、p-d共鳴構造に寄与していたLP電子がなくなる影響や σ^* 軌道に電子が入ったことによって三電子結合になる影響のため、S-S結合が弱まり、八員環分子の構造に不安定性が生じ、これによって八員環分子が開裂し、重合化が誘起される可能性がある。また、LP電子は、p-d共鳴構造をとることにより八員環分子上で外に対してむき出しになっていると考えられるので、LP $\rightarrow\sigma^*$ 遷移が隣接分子間で行われる可能性もある。この場合、LP電子がなくなることや σ^* 軌道に電子が入る影響があるばかりでなく、分子間の軌道間相互作用が大きく変化し、これが八員環分子をより不安定化するものと予想される。このように、重合化が起こるために必要と考えられる八員環分子の開裂は、LP電子の励起が契機となって起こっている可能性が強く、光照射によって積極的に励

起した場合に重合化が起きるのかどうかを調べ、LP電子の役割を明らかにすることは、重合化の素過程を考えるにあたって極めて重要なことである。

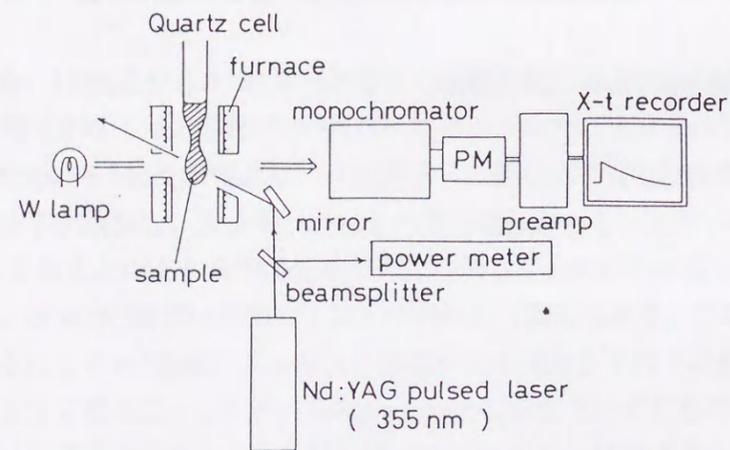
本研究の目的は、まず第一に、液体イオウにレーザーを照射し、積極的に価電子帯最上部のLP電子を伝導帯に励起し、その後の過渡吸収スペクトルを測定することによって、液体イオウのレーザー光照射による重合化の可能性を探ること、第二に、もし、重合化が起こった場合、その緩和過程を調べ、重合化のダイナミクスに関する知見を得ることである。

本論文の構成は以下の通りである。まず、第2章で実験方法について述べる。このうち、本実験において最も重要な石英ガラス製光学セルの作製法については、別途、付録として詳しい説明を行う。続いて、第3章では、実験結果を示し、その考察を行う。ここでは、1節から5節までの細目に分けて、以下の手順で説明する。まず、1節では、初めて観測された、Tp以下におけるレーザー光照射による光誘起現象を示し、特にこれが光の効果によって起こったものであるのかどうかについての検討を行う。2、3節では、重合転移温度以下で観測された速い緩和、遅い緩和が、それぞれ構造上のどのような変化に対応したものであるのかを明らかにする。第4節では、緩和時間の温度変化を示し、重合転移温度前後での緩和の違いについて議論する。第5節では、より詳細に緩和時間を測定して得られた結果を示し、鎖状高分子から八員環分子へと緩和するときの素過程について、さらに突っ込んだ考察を試みる。第6節では、初めて観測された、高輝度のレーザーパルス照射によって誘起される光散乱現象を示し、光によって生じる新しい構造変化の可能性—巨大高分子の生成—について論じる。最後に第4章でまとめを行う。

第2章 実験方法

2.1 測定装置
測定システム

第2-1図にレーザー光励起過渡吸収スペクトルの測定装置のブロックダイアグラムを示す。励起光源としては、Nd:YAG パルスレーザー [Spectra Physics社製、Quanta-Ray GCR-16] の第3高調波355nm (パルス幅5-6nsec.) を用いた。これはエネルギーに換算して3.49eVであり、液体イオウの光学ギャップ [40]より大きいエネルギーの光である。液体イオウの価電子帯の最上部を占めるのは、S-S結合に参与していないLP電子であり、レーザー光の照射によってLP電子が、伝導帯の最下部を占めるS-S結合の反結合軌道に励起される。高調波の分離に際しては、ダイクロイックミラー (Spectra Physics社製OS355) 二枚を用いた。この励起レーザー光はビームスプリッター (CVI LASER社製 FT-40240E) で透過光と反射光の強度が1:1になるよう分けられ、一方は試料の励起用に、もう一方はレーザー光強度測定用に用いられる。励起用のレーザー光は、さらに、プローブ光を遮らない位置に置いた1cm角の平面表面鏡 (光洋 No.41621) で反射され、斜めから試料に照射される。レーザー光強度は、単発のレーザーパルスでも測定可能なパワーメーター [OPHIR OPTRONICS社製、NOVA(パワーメーターディスプレイ), PE25(パワーメーターヘッド)] を用いて測定した。



第2-1図 測定装置のブロックダイアグラム。

レーザー照射による試料の変化をみるためのプローブ光源としてはタンゲステンランプ (日本分光社製013G 30W) を用いた。この光は可視域から赤外領域にかけて強い強度分布をもつ。この光が試料を通った後の透過光を、分光器 (日本分光社製CT-25GD) で分光した後、光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製 R374¹) で受光する。目的に応じ、特定の波長に分光器を固定してその波長における透過光強度の時間変化を測定する場合と、分光器を動かし、波長を変化させながら吸収スペクトルを測定する場合の二種類の測定を行った。波長を固定して透過光強度の時間変化を調べるときは、光電子増倍管で検出した透過光強度の信号はX-tレコーダーに出力した。これは後に結果のところ述べるように、緩和時間が分から秒のオーダーであったことによる。

石英ガラス製光学セル

液体イオウが八員環から鎖状高分子に変化したかどうかを調べるためには、重合化した際に光吸収スペクトルの変化を観測することが可能な試料厚みにしておくことが必要である。Hosokawaら [40]による光吸収係数の測定結果によれば、重合転移によって最も顕しい変化が現れるのは高吸収領域の吸収係数であって、この領域の変化を調べるためには液体の試料厚みを数 μm 以下にしないといけない。このことがこの実験において最も重大かつ困難な点であるが、我々は独自に液体試料を $1\mu\text{m}$ に安定に保持する新たな石英製光学セルを開発し、自作することによって、重合化に関する重要な結果を得ることができた。第2-2図にセルの構成図を、写真2-1にセルの写真を示す。このセルは、杓文字型に削った石英板二枚の間に試料の入る隙間をつくり、二枚の石英板のまわりをバーナーで溶着して作ったものである。写真のセルの測定部の試料厚みは $1.0\mu\text{m}$ で、 $\pm 0.1\mu\text{m}$ の精度の平行度を持つ。通常結晶イオウは黄色であるが、写真からもわかるように、この場合試料が極めて薄いために透明になっている。セル作製の詳細については付録に記した。

¹ 感度波長範囲 185-850nm。立上がり時間15nsec。

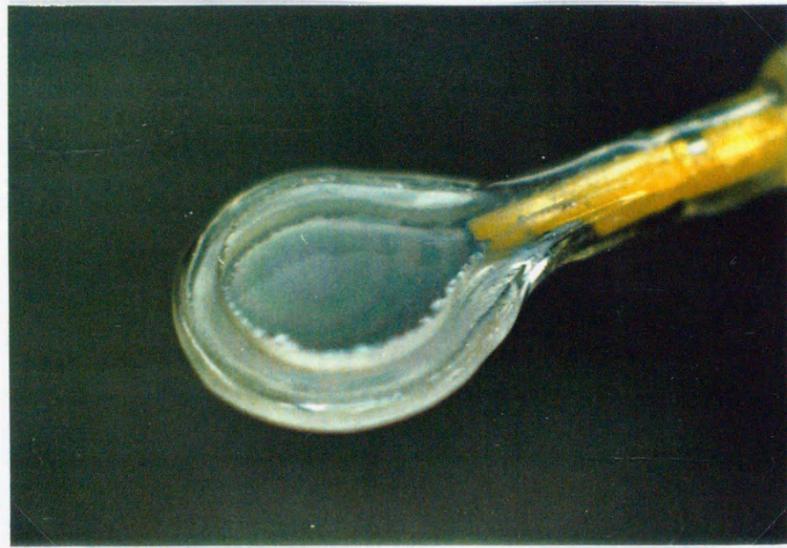
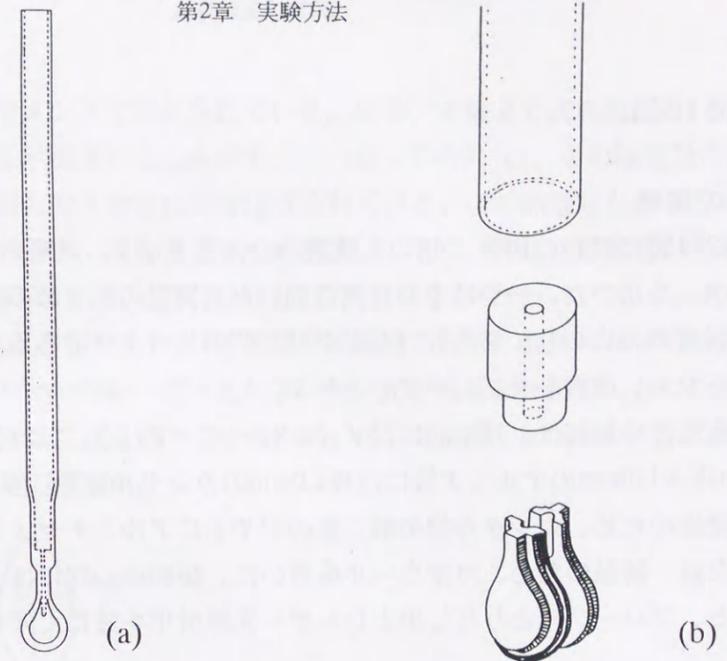


写真2-1 石英ガラス製光学セルの試料部。



写真2-2 結晶イオウの偏光顕微鏡写真。この結晶は重合転移温度以下の温度から空冷して固めて得られたもので、 α -イオウである。



第2-2図 石英ガラス製光学セル。(a) 前面から見た全体図、(b) 構成図。杓文字型をした石英板二枚と、図のような石英棒のまん中をくり抜いてつくった石英管、および通常の石英管からなる。二枚の石英板の間に試料の入る薄い隙間をつくる。上の石英管の内側が試料だめとなる。

測定試料部への試料の導入

測定試料部への試料の導入は、以下のようにして行う。

- (I)セルの試料溜めのところに、バルク状の結晶イオウを入れる。
- (II)セル内部を真空に引く。
- (III)セルを130-150℃の電気炉内に入れ、イオウ試料を溶かす。
- (IV)試料が溶けて、液面ができたなら、Arガスをセル内部に導入する。液面より測定部側は真空で、液面より試料溜め側は1気圧なので、その圧力差によって液体試料が測定部へと導入される。
- (V)測定部に試料が導入されたら、電気炉内からセルを取り出し、イオウ試料を固める。

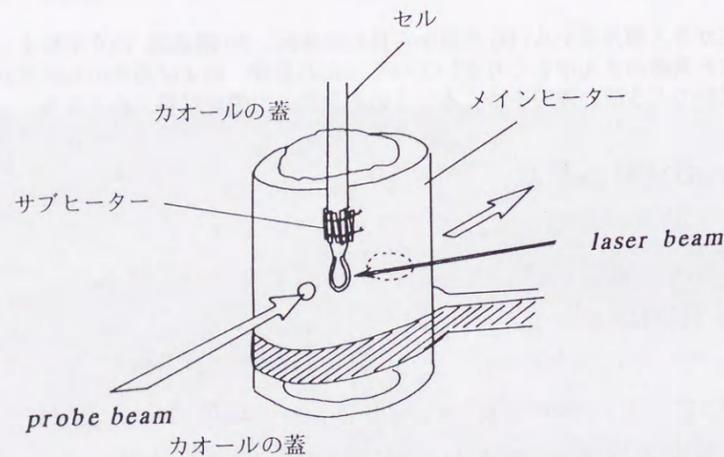
試料厚みが $1\mu\text{m}$ 以下になるとイオウ試料は透明になるので、測定部に試料が導入されたかを肉眼で見て確認することは難しい。このときは、試料を固めた後、偏光顕微鏡で測定部を観察したり、測定部のスペクトルを測定したりして、測定部に試料が導入されたかどうかを確かめた。写真2-2に、厚さ $0.7\mu\text{m}$ のセルに試料を導入し、重合転移温度以下の液体状態から空冷で固めた後、偏光顕微鏡で測定部を観察したときの様子を示す。写真に見られるものはすべてイオウ結晶で、ある方向性をもって縞状に並んでいる。これは 120° おきに消光する。色は白黒の濃淡で構成されているが、試料厚みがこれより厚く $7\mu\text{m}$ 程度になると、赤や青などの鮮やかな色が

観測される。

試料の加熱

第2-3図に試料の加熱に用いた装置の全体図を示す。試料の加熱には二種類のヒーターを用いた。一つは中心に穴の開いた円筒型の大きめの電気炉、一つはセルの試料だめのまわりに巻き付けたジグザグ状のヒーターである。以後、前者をメインヒーター、後者をサブヒーターと呼ぶ。

測定温度の制御は、基本的にはメインヒーターで行う。これは、内径30mm外径37mm高さ150mmのアルミナ管に直径1.0mmのカンタル線²を巻いて作ったものである。絶縁のため、カンタル線の線と線の間や上にアルミナセメントを塗り、これが乾いた後、断熱のため、カオウルを巻いた。炉の中心部には、プローブ光導入用の穴と、プローブ光とりだし用とレーザー光照射用を兼ねた穴を設けた。

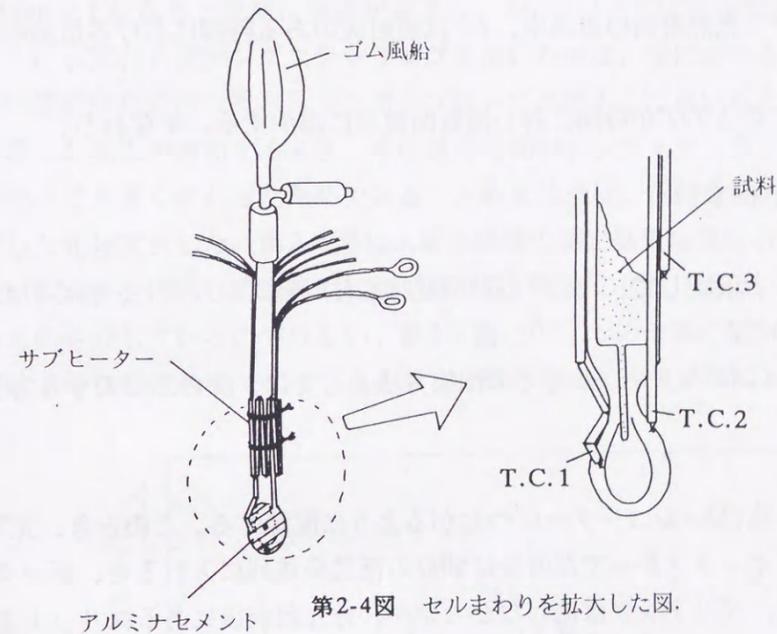


第2-3図 試料の加熱に用いた装置の全体図

第2-4図にセルまわりを拡大した図を示す。セル内部はArガスで満たされている。温度を上げると、ガスが膨張するので、セル上部にはゴム風船を取り付けた。温度の測定は、セルに取り付けた、三組のクロメル-アルメル熱電対(φ0.3mm)を用いて行った。このうち一つ(T.C.1)は、セルの測定部中心の外側側面に密着さ

²ニクロム線とならんでヒーター線としてよく用いられるドイツのカンタル社の製品。1375℃まで上げて使用できること、電気抵抗材料として従来からよく知られているニッケル・クロムに比べて非常に高い固有抵抗を有し、比重が小さいため、必要な発熱体の量は、重量にして20~50%少なくて済む、などの特徴をもっている。製品の特性に関するもっと詳しいことは、(株)「ニラコ研究用基礎材料カタログNo.25」p.278.に記載されている。

れ、さらにアルミナセメントで固定されている。以後、本論文で試料温度というときは、この熱電対の表示温度のことを示す。二つ目(T.C.2)は、この熱電対の位置よりやや上で、反対側のセル側面に取り付けられている。この熱電対もアルミナセメントで固定されている。メインヒーターの温度コントロールはこの熱電対を用いて行った。三つ目(T.C.3)は、試料だめ部の石英管に取り付けられている。T.C.1とT.C.3は氷水を零接点とした。T.C.2の零接点は室温である。直径10mmの透明ガラス部分は、ビーム径6.5mmのレーザー光がプローブ光の通る部分全てに当たるようにし、さらに測定部の温度差を小さくするため、中心の直径1-1.5mmの部分だけを残してアルミナセメントで覆った。



第2-4図 セルまわりを拡大した図

一度測定部に試料を導入した後で再度昇温し、試料を溶かす場合は注意が必要である。すなわち、試料が液体になった途端に体積が不連続に大きく膨張するので、試料の逃げ場がない場合、セルが割れる恐れがある。試料を昇温する際には、まず、サブヒーターで試料だめの温度を上げて、試料だめの試料を溶かし、試料だめから測定部へと試料が溶けるようにする。測定部の試料が溶けたところで、メインヒーターによる昇温を開始し、サブヒーターの出力を徐々に下げていく。最終的にはT.C.1とT.C.2が同じ温度になるまで下げた。

緩和時間測定中の温度制御の精度は±0.5℃であった。ただし、これは測定が数時間に及ぶ場合であって、測定が数分で終る場合は±0.1℃程度に収まった。

2. 2 測定方法

緩和時間の測定

緩和時間を測定する場合は、分光器で検出する光の波長を固定し、この光の強度を光電子増倍管で検出し、その時間変化をX-tレコーダーで記録する。測定は充分緩和しきるまで続ける。測定が終わったら、記録紙に得られたデータ、すなわち、透過光強度の値を緩和の様子がわかる時間間隔で読み取る。そして、数値化された透過光強度から、次のように定義された光誘起透過率 $\Delta T/T$ を計算する。

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T - T'}{T}$$

ここで、 T はレーザー光照射前の透過率、 T' は照射後のある時間における透過率である。

緩和時間 τ は、この $\Delta T/T$ が時間に対し指数関数的に減少する、すなわち、

$$\frac{\Delta T}{T} = \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_0 \exp(-t/\tau)$$

なる関係が成り立つと仮定して、 $\Delta T/T$ の時間変化を片対数プロットし、得られた直線の傾きから求めた。

光電子増倍管からX-tレコーダーにかけての配線方法としては、次の二つのやり方を併用した。

①光電子増倍管から直接X-tレコーダーにつながるように配線する。このとき、光電子増倍管のシールドボックスからでた直後に50 Ω の抵抗を並列に入れると、データが格段に良くなった。プリアンプは使わなかったが、分光器前後にあるスリットを開いて光量を増やし、光電子増倍管にかける負電圧を大きく(600V程度)することで、十分なデータが得られた。(はじめは、ナノ・マイクロ秒の高速現象を想定して実験を行っていたことによる。当初はX-tレコーダーでなく、オシロスコープを用いていた。)

②低速プリアンプとロックインアンプを用いて増幅した信号をX-tレコーダーに送る。(次に示す、光吸収スペクトルの測定と同じやり方である。)

データの質としては、①のやりの方が良かったが、両者で得られた結果に本質的な違いはなかった。

光吸収スペクトルの測定

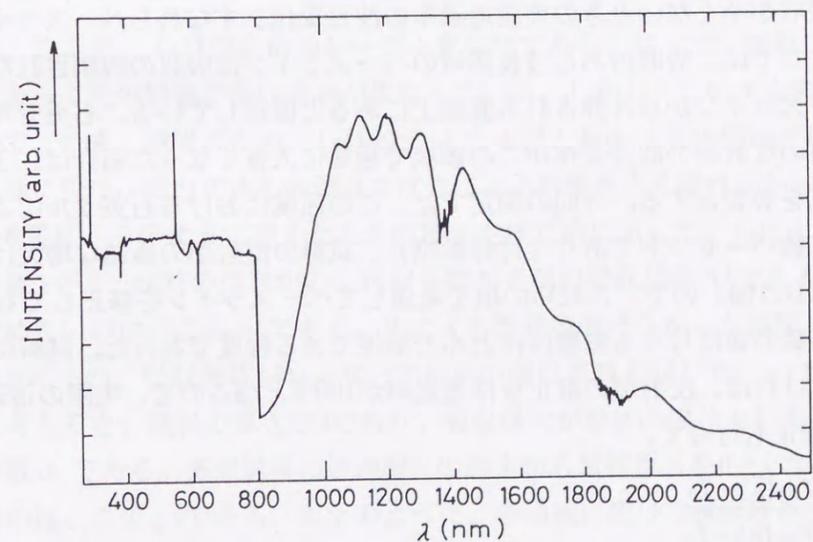
光が長さ d の媒質を通るとき、透過率 T と光吸収係数 α との間には、以下のような

関係がある。

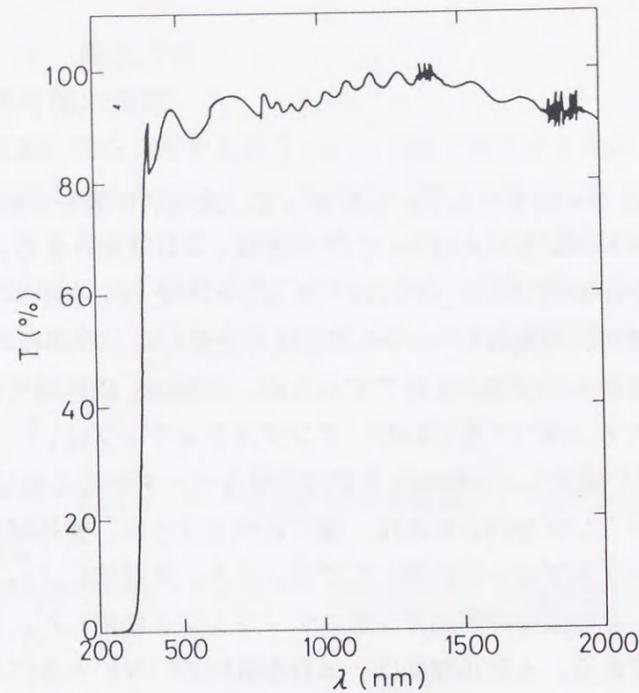
$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度である。したがって、光吸収係数を求めるには、入射光強度、透過光強度の測定を行えばよい。このとき、 d は既知とする。

入射光、透過光強度スペクトルの測定を行う際には、チョッパーとロックインアンプを用いて検出光を交流増幅し、分光器を5nm/sec.の速度で走査した。今回我々が特に調べたい波長領域は、紫外から可視域にかけてであるが、光源は、紫外域に強い強度分布を持たないタングステンランプを用いた。タングステンランプは、350nm以下になると急激に強度が減少し、300nm以下では十分なデータが得られない。にも関わらずタングステンランプを用いたのは、後に述べるように、紫外域に強い強度分布を持つ重水素ランプをプローブ光源として用いると、光誘起によって起こった現象が緩和するとき、その緩和時間がタングステンランプを使用したときと比べて大きく変わったためである。入射光強度は、試料を置いていないときに測定した光強度とした。第2-5図に入射光強度の測定結果の例を示す。この強度は、フィルターを通過して最終的に検出器に届いた光の強度である。光源の強度分布そのものを表しているのではない。第2-6図に0.3 μ mのセルを用いて測定した130 $^{\circ}$ Cの液体イオウの透過率スペクトルを示す。紫外域にイオウ試料による吸収が観測される。



第2-5図 入射光強度の測定結果の例. 260-799nmではPMを、800-2500nmではPbS半導体検出器を用いて測定した。PM領域では強度がほぼ一定になっているが、このようになっているのは、一定になるようにPMの負電圧を各波長ごとに調整したためである。この領域におけるいくつかの鋭いピークは、コンピュータ制御上の問題によって生じたノイズで、本質的なものではない。



第2-6図 0.3 μmのセルを用いて測定した130°Cの液体イオウの透過率スペクトル

2.3 計算方法

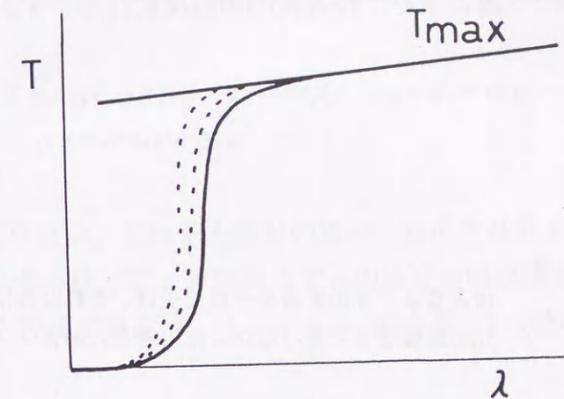
光吸収係数の計算方法 第2-6図に示した透過率は、試料による吸収だけでなく、試料やセルによる反射も受けて、最終的に試料を通過した光の強度を透過光強度として得た値である。我々は、反射項の補正を行うため、第2-7図のような、試料による吸収が全くないときの実測透過率の波長変化、すなわちベースラインを決定した。ここでは、吸収のある波長領域のベースラインは吸収の観測されない波長領域のベースラインから外挿される直線上にあると仮定している。石英セルによる吸収や試料の反射率の波長変化がこの領域で極端に大きくなった場合は、さらにこれらの補正を必要とする。今回の測定では、この領域における石英セルによる吸収は大きくて数パーセントであり（付録参照）、試料の反射率の極端な増大は観測されない（第1-21図）ので、これらの項を考慮してベースラインを修正しても、最終的な吸収係数の値に与える影響はほとんど無視できる程度であった。試料による吸収がなくなれば、反射項の補正後は透過率が100%となるので、実際の透過率 $T(\lambda)$ は、零点補正も行って、

$$T(\lambda) = \frac{T_{\text{obs}}(\lambda) - T_0}{T_{\text{max}}(\lambda) - T_0}$$

と書ける。よって、光吸収係数 α は、

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{T_{\text{obs}}(\lambda) - T_0}{T_{\text{max}}(\lambda) - T_0}$$

となる。このほかに、光の干渉、光源・フィルター・検出器の交換に伴う測定データのとび等の補正も行い、最終的な光吸収係数を得る。



第2-7図 ベースラインの決定

光誘起吸収係数の計算方法 レーザー照射によって変化した後の吸収係数、すなわち、光誘起吸収係数 α' を求める際には、レーザー光の侵入長 d_1 を考慮する必要がある。試料に侵入中のレーザー光強度 I は、侵入した距離 d に依存し、

$$I(d) = I_0 \exp(-\alpha d)$$

と書ける。ここで、 I_0 は侵入前のレーザー光強度である。従って、実際には、試料の位置によって光の影響の受け具合が異なっている。しかし、このまま考えるのは難しいので、いま、簡単のため、 $I = (1/e) I_0$ となる侵入長 d_1 までの領域では光による影響を一律に受け、残りの $d - d_1$ の領域では光による影響を全く受けなかった考える。第2-8図に、このように考えたときの様子を模式的に示した。光による影響を受けた領域Iでは、試料の厚さが d_1 、吸収係数が光誘起吸収係数 α' である。いま、我々が求めたいのは、この α' である。光による影響を受けなかった領域IIでは、試料の厚さが $d - d_1$ 、吸収係数がレーザー照射前の吸収係数と同じで、 α_i である。全体として考えると、試料の厚さが d であり、吸収係数が全体の変化として平均化された吸収係数 α_v である。光照射後の透過率 T' の測定から試料厚さを d として計算して得られるのは、この α_v である。以上のように、各領域に置ける試料厚み、吸収係数の記号を定義すると、光照射後の透過率 T' は

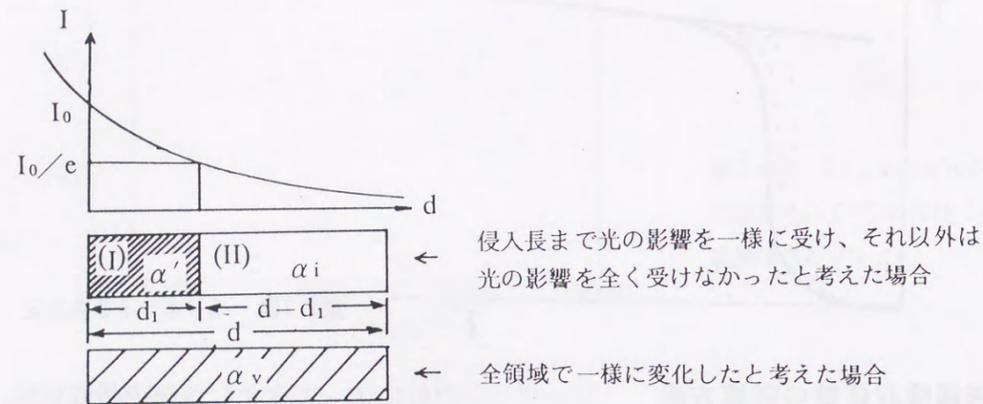
$$T' = \exp(-\alpha_v d) = \exp(-\alpha' d_1) \exp\{-\alpha_i(d - d_1)\}$$

と表される。従って、光誘起吸収係数 α' は、侵入長 d_1 を考慮して、次のようにして

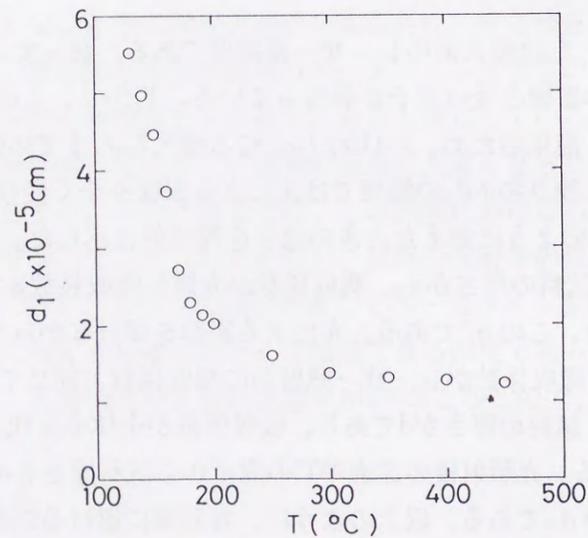
求められる。

$$\alpha' = -\frac{1}{d_1} \ln \frac{\exp(-\alpha_v d)}{\exp\{-\alpha_i(d-d_1)\}}$$

ここで、侵入長 d_1 は、Hosokawaらによる液体イオウの光吸収係数の測定結果[40]を用いて計算した値を採用した。第2-9図に求めた侵入長 d_1 の温度変化を示す。



第2-8図 侵入長まで光の影響を一樣に受け、それ以外は光の影響を全く受けなかったと考えた場合の試料の様子を模式的に示したもの



第2-9図 355nmのレーザー光の侵入長 d_1 の温度変化

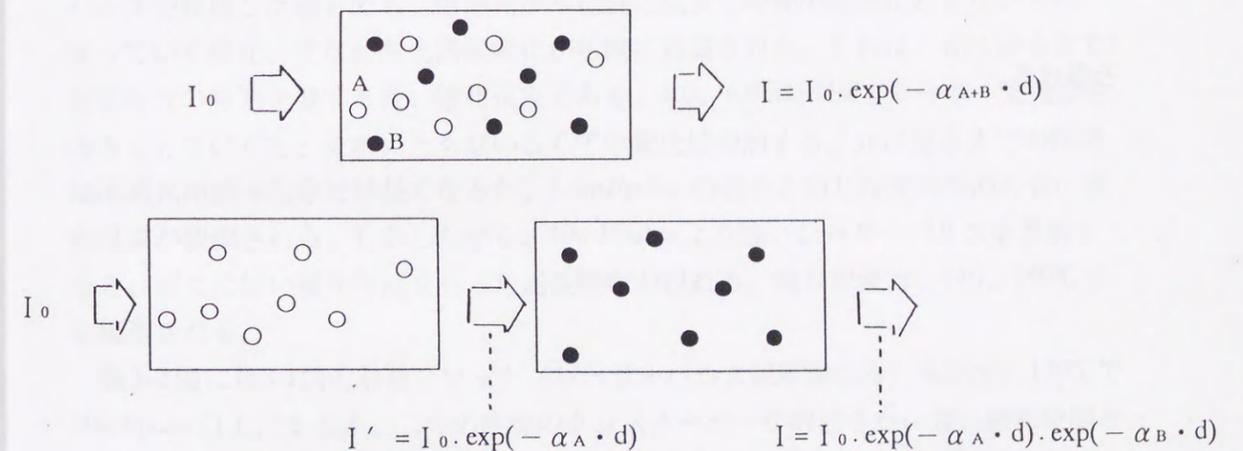
また、分子で構成された系において、光照射によって新しい成分が生成された場

合、もとの成分の減少による吸収係数の変化を無視できると仮定すると、光誘起差吸収係数 $\Delta\alpha = \alpha' - \alpha_i$ を新しい成分の吸収係数と考えることができる。第2-10図に、このことを理解するため、二成分系における光吸収を考えた概念図を示す。(a)では、A, B二つの成分が混ざっている。A, B間に相互作用がないと仮定すると、これは(b)のようにA, Bが独立に吸収される場合と同じとみなせる。すなわち、(a)の場合と(b)の場合では、測定の結果得られる透過率 T が同じになるはずであり、

$$T = \exp(-\alpha_{A+B} \cdot d) = \exp(-\alpha_A \cdot d) \cdot \exp(-\alpha_B \cdot d) = \exp\{-(\alpha_A + \alpha_B) \cdot d\}$$

$$\therefore \alpha_B = \alpha_{A+B} - \alpha_A$$

が成り立つ。これを光照射の場合と対応させると、 $\Delta\alpha \rightarrow \alpha_B$ 、 $\alpha' \rightarrow \alpha_{A+B}$ 、 $\alpha_i \rightarrow \alpha_{A+A}$ なる。従って、照射前後で元の成分の吸収係数が変わらない、すなわち、 $\alpha_{A+A} = \alpha_A$ と仮定できれば、 $\Delta\alpha = \alpha' - \alpha_i$ を新しい成分の吸収係数と考えることができる。



第2-10図 二成分系における光吸収
(a)A, B二つの成分が混ざっている。(b)A, Bが独立に吸収される。

光誘起透過率 $\Delta T/T$ と光誘起差吸収係数 $\Delta \alpha$ の関係 T をレーザー光照射前の透過率、 T' を照射後のある時間における透過率とすると、光誘起透過率 $\Delta T/T$ の定義より、

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T - T'}{T}$$

ここで、 $T = \exp(-\alpha_i \cdot d)$ 、 $T' = \exp(-\alpha_v \cdot d)$ より、

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{T} &= \frac{T - T'}{T} \\ &= 1 - \frac{T'}{T} \\ &= 1 - \exp\{-((\alpha_v - \alpha_i) d)\} \end{aligned}$$

特に、試料の厚さ d が薄く、 $d < d_1$ のときは、 $\alpha_v = \alpha'$ とみなせるので、

$$\Delta T/T = 1 - \exp(-\Delta \alpha \cdot d)$$

と書ける。

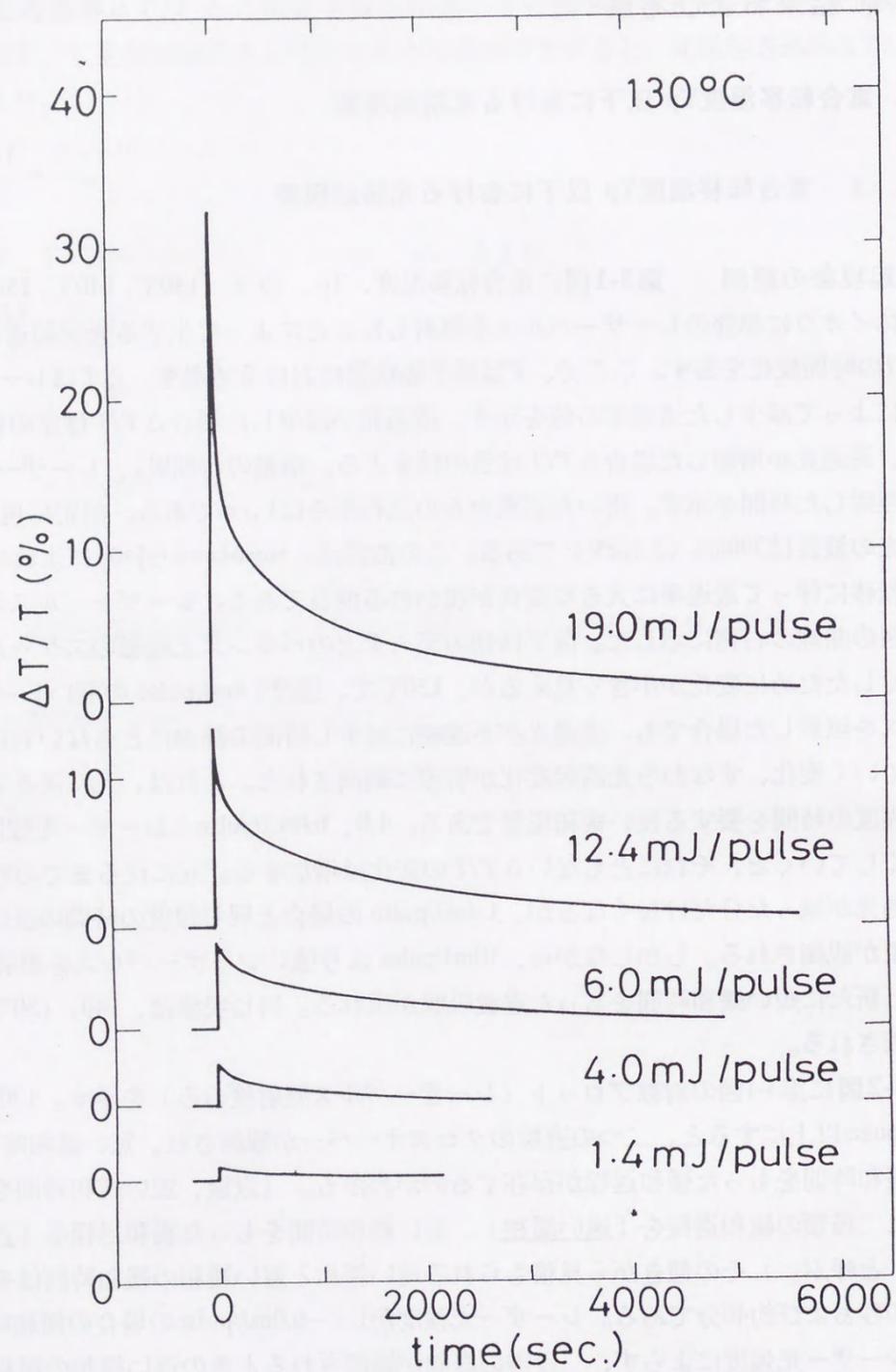
第3章 結果および考察

3.1 重合転移温度 T_p 以下における光誘起現象

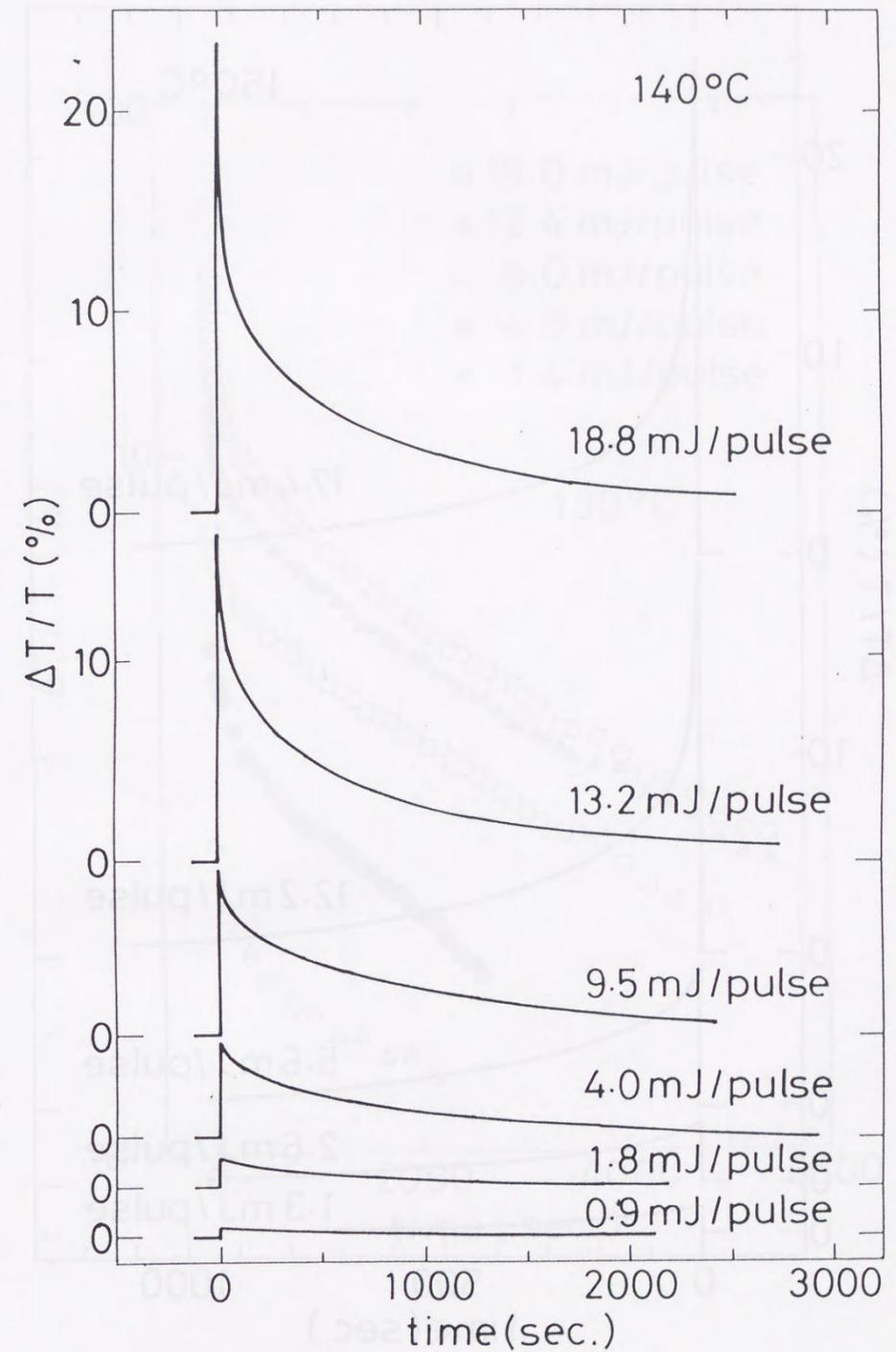
3.1.1 重合転移温度 T_p 以下における光誘起現象

光誘起現象の観測 第3-1図に重合転移温度、 T_p 、以下 (130°C , 140°C , 150°C) の液体イオウに単発のレーザーパルス照射することによって生ずる光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化を表す。ここで、 T は熱平衡状態における透過率、 ΔT はレーザー照射によって減少した透過率の値を示す。透過光が減少した場合 $\Delta T/T$ は正の値をとり、透過光が増加した場合 $\Delta T/T$ は負の値をとる。横軸の時間 0 は、レーザーパルスを照射した時間を示す。用いた石英セルの試料厚みは $1\mu\text{m}$ である。測定に用いた透過光の波長は 390nm (3.18eV) である。この波長は、Hosokawaら[40]によれば、重合転移に伴って透過率に大きな変化が現われる波長である。レーザーパルスの強度は図の曲線の右側に示した。図では他のデータとのバランス上縦軸のスケールを小さくしたために変化が小さく見えるが、 130°C で、強度 1.4mJ/pulse の弱いレーザーパルスを照射した場合でも、透過光が不連続に減少し時間の経過にともない元に戻っていく変化、すなわち光誘起変化が明瞭に観測された。これは、元に戻るまで 1 時間程度の時間を要する長い緩和現象である。 4.0 、 6.0mJ/pulse とレーザー光強度を大きくしていくと、それにともない $\Delta T/T$ の変化は増加する。元に戻るまでの時間は透過光が減った分だけ長くなるが、 1.4mJ/pulse の場合と同じ程度の時間の長い緩和現象が観測される。しかしながら、 10mJ/pulse より強いレーザーパルスを照射すると、新たに短い緩和時間をもった過渡吸収が現れる。同じ現象は、 140 、 150°C でも観測される。

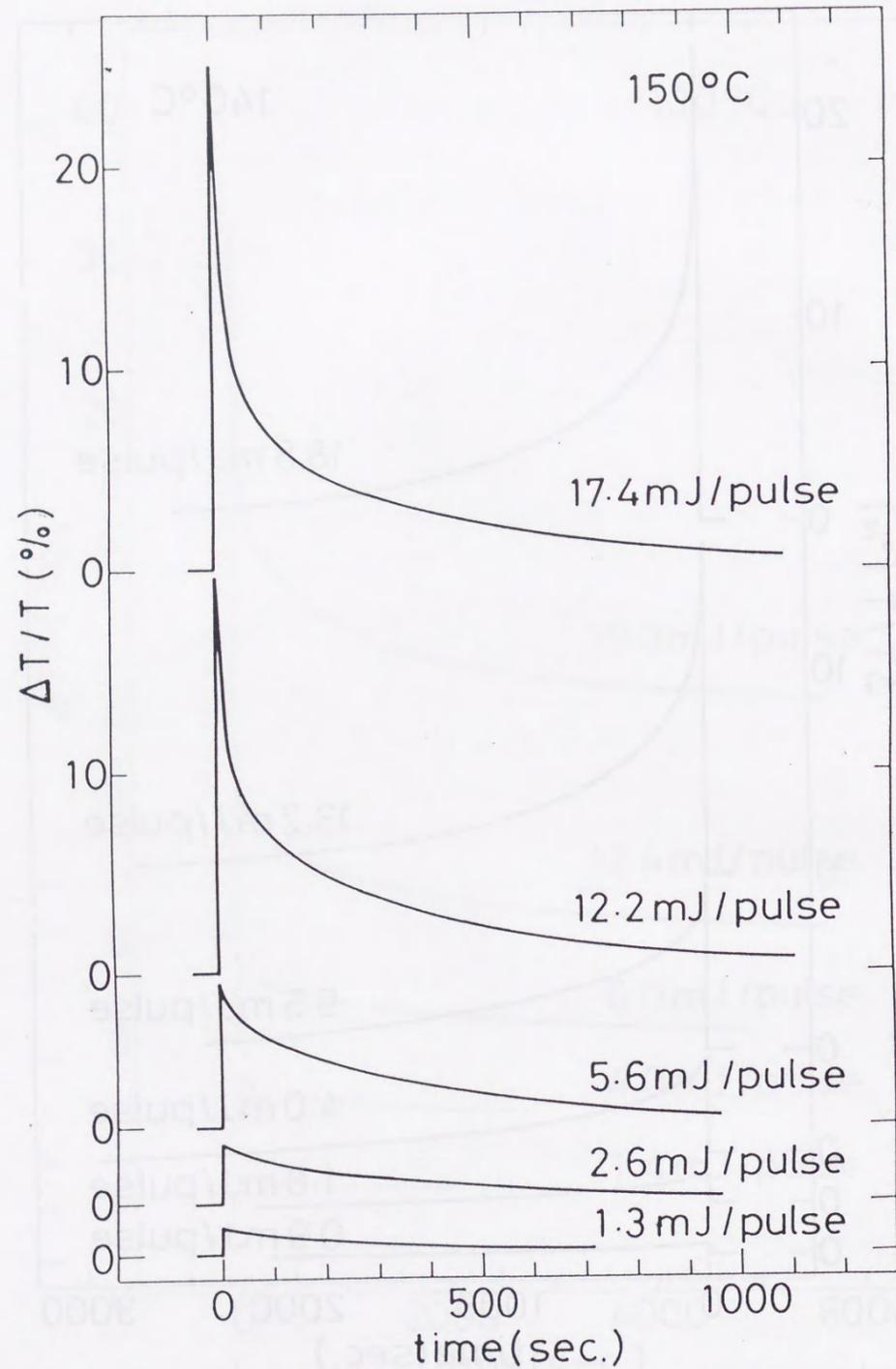
第3-2図に第3-1図の対数プロット (レーザーパルス照射後のみ) を示す。 130°C で 10mJ/pulse 以上にすると、二つの直線のクロスオーバーが観測され、短い緩和時間と長い緩和時間をもった緩和過程が存在するのがわかる。(以後、短い緩和時間をもった二種類の緩和過程を「速い緩和」、長い緩和時間をもった緩和過程を「遅い緩和」と呼ぶ。) その傾きから見積もられる速い緩和と遅い緩和の緩和時間はそれぞれ 60 秒および約 40 分である。レーザー光強度が $1.4 - 6.0\text{mJ/pulse}$ の場合の緩和時間は、レーザー光強度によらず、二段階の緩和が観測されるとき遅い緩和の緩和時間とほぼ同じである。 140 、 150°C においても同様の変化が観測されるが、温度を上昇させると、速い緩和、遅い緩和の緩和時間はいずれも短くなる。



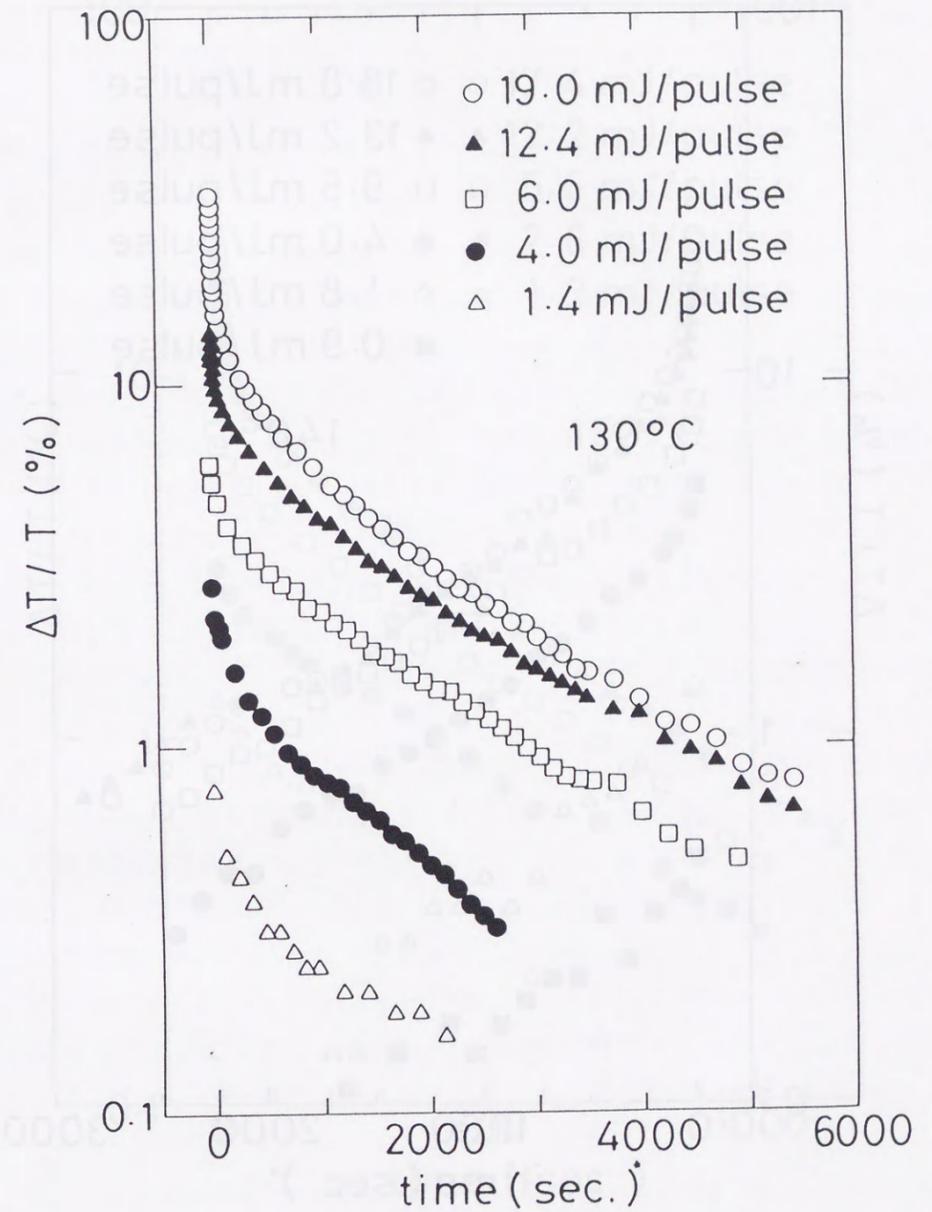
第3-1図 重合転移温度以下でシングルパルス照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化 (測定波長390nm)。(a)130°C。(図(a),(b),(c)の横軸の目盛が異なっている点に注意。)



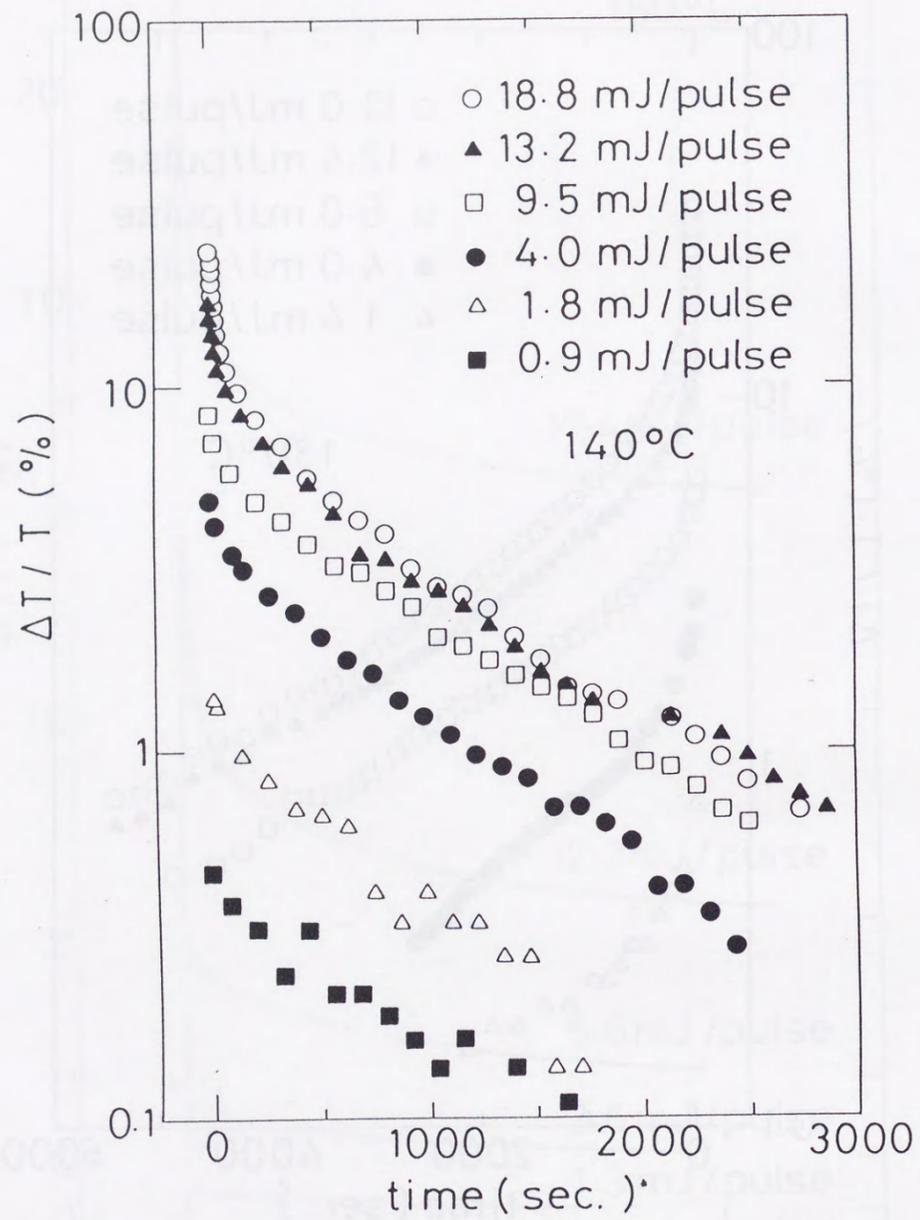
第3-1図 重合転移温度以下でシングルパルス照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化 (測定波長390nm)。(b)140°C。(図(a),(b),(c)の横軸の目盛が異なっている点に注意。)



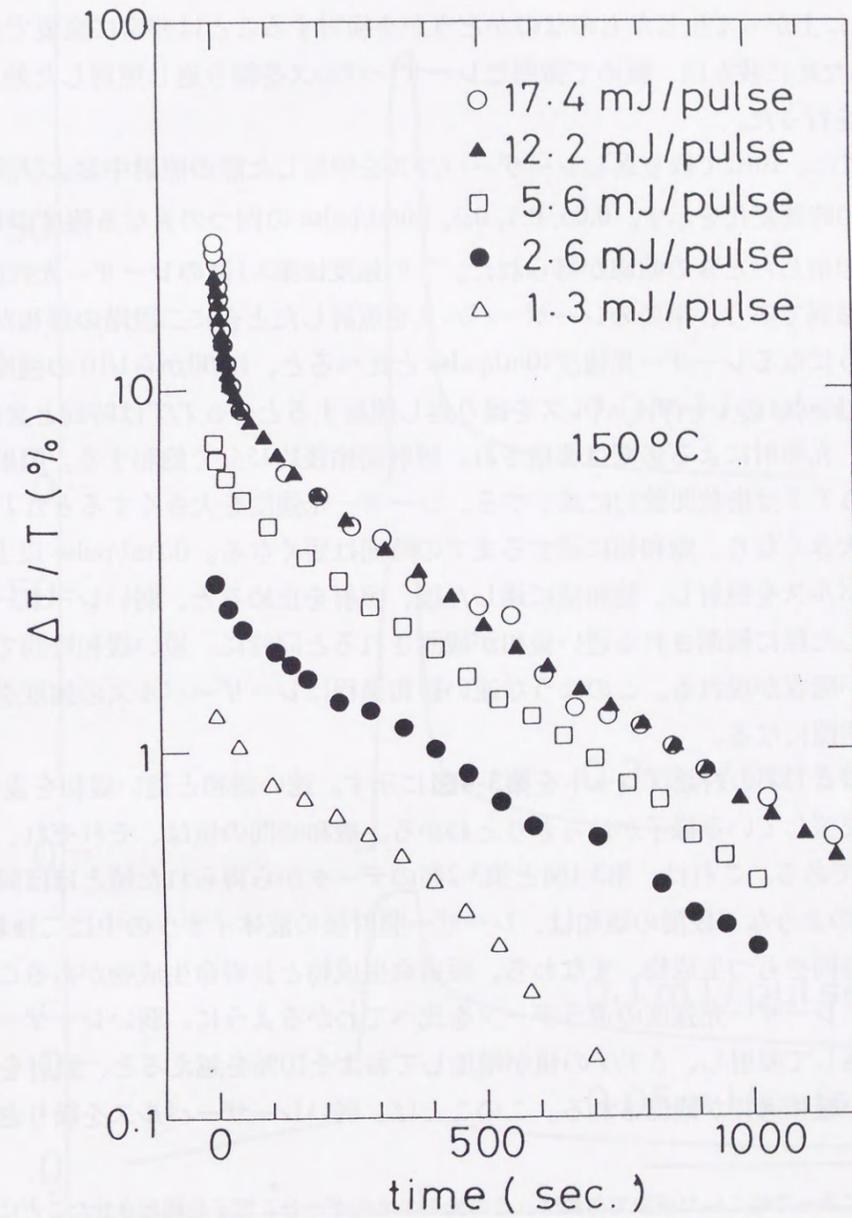
第3-1図 重合転移温度以下でシングルパルス照射後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化 (測定波長390nm). (c)150°C. (図(a),(b),(c)の横軸の目盛が異なっている点に注意.)



第3-2図 重合転移温度以下でシングルパルス照射後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化を対数プロットしたもの. (a)130°C.



第3-2図 重合転移温度以下でシングルパルス照射後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化を対数プロットしたもの. (b)140°C.



第3-2図 重合転移温度以下でシングルパルス照射後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化を対数プロットしたもの. (c)150°C.

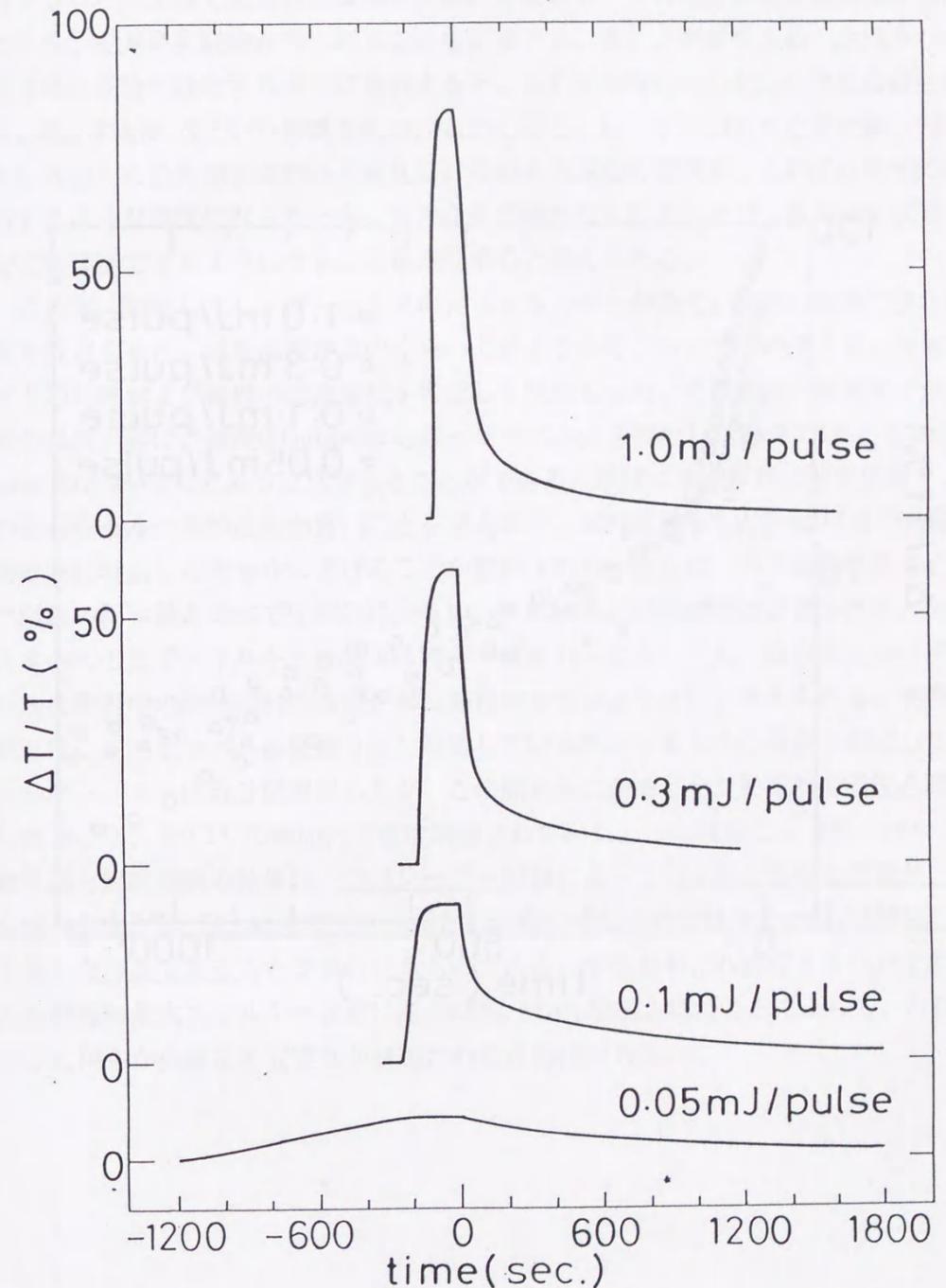
熱的現象か光誘起現象かの検討 この T_p 以下の液体イオウで観測される光誘起現象の起源を理解するために、この現象が、レーザー加熱によって液体試料の温度が T_p 以上に上がって生じたものなのかどうかを検討することは非常に重要である¹。このために我々は、極めて微弱なレーザーパルスを繰り返し照射した効果を調べる実験を行った。

第3-3図に、10Hzで繰り返しレーザーパルスを照射した際の照射中および照射後の $\Delta T/T$ の時間変化を示す。0.05, 0.1, 0.3, 1.0mJ/pulseの四つの異なる強度のレーザー光を照射したときの曲線が得られた。この強度は第3-1図のレーザー光強度と比べ極めて微弱であり、単発のレーザーパルスを照射したときに二段階の緩和が観測されるようになるレーザー光強度10mJ/pulseと比べると、1/200から1/10の強度である。0.05mJ/pulseのレーザーパルスを繰り返し照射すると、 $\Delta T/T$ は時間と共に徐々に増加し、光照射による影響は蓄積され、照射開始後約15分で飽和する。照射を止めると、 $\Delta T/T$ は指数関数的に減少する。レーザー光強度を大きくすると $\Delta T/T$ の飽和値も大きくなり、飽和値に達するまでの時間は短くなる。0.1mJ/pulse以上のレーザーパルスを照射し、飽和値に達した後、照射を止めると、弱いレーザーパルスを照射した際に観測される遅い緩和が観測されると同時に、短い緩和時間で緩和する新しい吸収が現れる。このような速い緩和過程はレーザーパルスの強度を大きくすると明瞭になる。

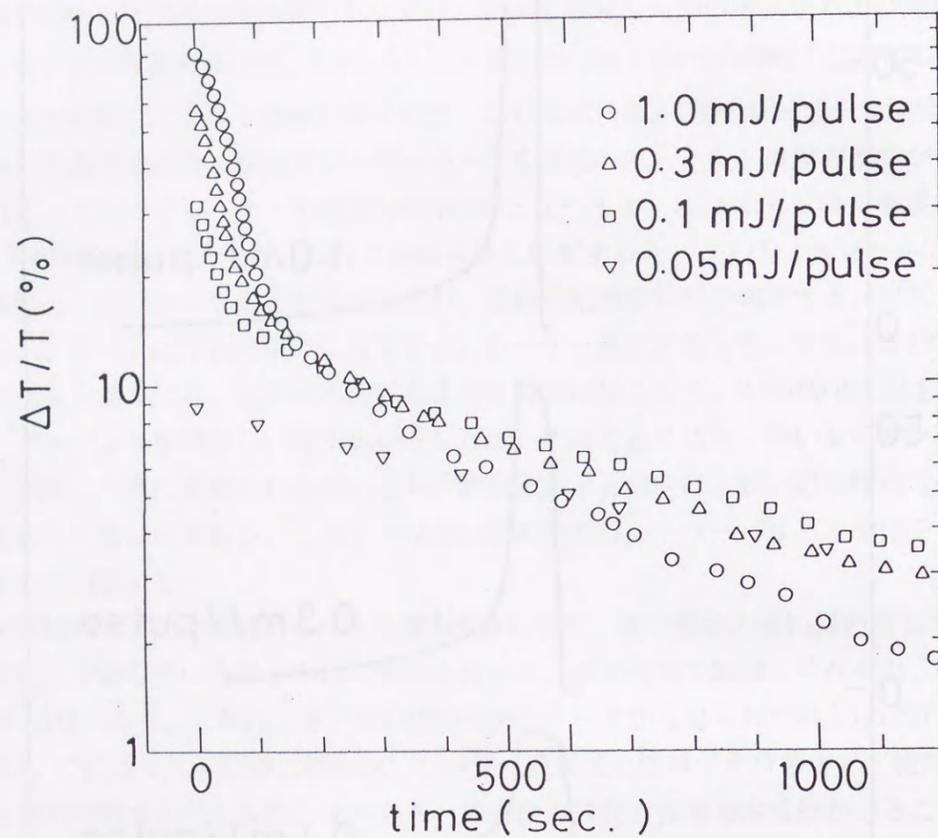
照射後の $\Delta T/T$ の対数プロットを第3-4図に示す。速い緩和と遅い緩和を表す二つの直線が交差している様子をはっきりとわかる。緩和時間の値は、それぞれ、60秒と10-20分である。これは、第3-1図と第3-2図のデータから得られた値とほぼ同じである²。このような二段階の緩和は、レーザー照射後の液体イオウの中に二種類の異なる緩和時間をもつ生成物、すなわち、短寿命生成物と長寿命生成物があることを示唆する。レーザー光強度の違うデータを比べてわかるように、弱いレーザーパルスを繰り返し照射し、 $\Delta T/T$ の値が増加しておよそ10%を越えると、照射を止めた後に速い緩和過程が観測される。このことは、弱いレーザーパルスを繰り返し照

¹ 光照射によって起こった現象であれば、その光のエネルギー分、電子を励起させたことによって生じた現象であると理解することができる。これに対し、光照射が原因ではなく、熱によって起こった現象であるならば、エントロピーの効果による分子構造の不安定化や分子の運動エネルギーが大きくなったことによって分子同士の衝突の機会が増えた結果生じたと考える反応論的考え方ができることになる。今の場合、LP電子を励起させる光を用いて実験を行っているが、この現象がLP電子を励起したことによって起こった変化なのかどうかを知る上には、光の影響を考えることが是非とも必要である。

² 厳密に言えば、遅い緩和の緩和時間は単発のレーザーパルスを照射した場合と異なっている。この点については、「3.3 照射条件の違いによる緩和時間の変化」の中の「3.3.1 照射光強度、照射時間による違い」のところで詳しく述べる。



第3-3図 繰り返しパルスを照射し始めてから照射を止めて緩和していくまでの光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化(試料温度130℃、測定波長390nm)。横軸の時間0は、ここでレーザー光照射を止めたことを示す。



第3-4図 繰り返しパルス照射を止めた後の $\Delta T/T$ の時間変化の対数プロット。

射することによって長寿命生成物が次第に蓄積され、その濃度がある臨界値を越えたとき、短寿命生成物が作られることを示唆する。また、照射を止め、生成された短寿命生成物が緩和する過程に着目すると、 $\Delta T/T$ が約10%のところでは長寿命生成物が現われ始めるという特徴をもつ。このことは、レーザー照射を止めた後、短寿命生成物から長寿命生成物へと変化し、長寿命生成物の濃度が、 $\Delta T/T=10\%$ に相当するような濃度になったとき、短寿命生成物がなくなり、かつ、長寿命生成物が安定に存在できるようになることを示唆すると考えられる。

ここで、照射したレーザーパルスの光子エネルギーが全て、試料の加熱に使われたと仮定すると、試料温度がどのくらい上昇するかを、レーザーの侵入長、液体イオウの比熱および密度の温度変化を考慮して見積もった。その結果、液体イオウ試料の温度上昇は、強度0.1mJ/pulseのレーザーパルス照射した場合で1℃、0.7mJ/pulseのとき6.5℃であると見積もることができる。液体イオウ試料は非常に薄く、試料と石英セルの熱的接触が良いことを考えると、試料に発生した熱は0.1秒の時間間隔の間に容易に石英セルに逃げることを期待される。さらに、石英の熱容量はイオウ試料の熱容量と比べて圧倒的に大きい。それゆえ、試料の熱は蓄積されず、たとえばすべての光子エネルギーが熱エネルギーに変わったとしても、繰り返しレーザーパルス照射中の液体試料の温度上昇は無視できるほど小さいと考えられる。実際、我々は、レーザーパルスを繰り返し照射している間、石英セルの温度を測定した。レーザーパルスは数分間照射したが、この間セルに密着させた熱電対で温度を測定したところ、 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ の範囲内で温度制御されていた。この微弱なレーザーパルスの繰り返し照射実験の結果は、このレーザー照射によって引き起こされた現象が、単に試料温度が T_p 以上にまで上がったために起こったものではなく、光の効果によって生じた現象であることを裏付けるものである。すなわち、八員環イオウ分子の被占有軌道の最大エネルギー状態にあるLP電子が光励起されたことによって、八員環分子に何らかの構造不安定性が誘起された可能性がある。

3.1.2 速い緩和

(3.1.2-1) 重合化にともなうスペクトル変化

$\Delta T/T$ の時間変化の測定から、レーザー照射後、液体イオウには二種類の生成物が現われることがわかった。これら二つの緩和が液体イオウの構造上のどのような変化に対応しているかを明らかにするためには、レーザー照射後の光吸収スペクトルの測定を行えばよいと考えられる。しかしながら、そのためには、生成されると期待される鎖状高分子ができた場合にスペクトルにどのような変化が起こるのかを知る必要がある。

第3-5図に、温度上昇による差吸収スペクトル $\Delta\alpha$ の変化を示す。ここで $\Delta\alpha$ は、ある温度の吸収スペクトルから130℃の吸収スペクトルを差し引いたものである。 $\Delta\alpha$ を求めるために、文献[40]の液体イオウの光吸収スペクトル α を用いた。このように $\Delta\alpha$ をとると、重合転移後の八員環と鎖状高分子の混合状態のスペクトルから八員環のスペクトル成分が差し引かれ、重合化によるスペクトル変化を明瞭に観測することができる。Tp直後の160℃においては、3.6eVを極大とする明瞭なピークが観測される。転移後、ピークは、温度上昇と共に急速に大きくなる。重合化に伴って観測されるこのようなピークの成長は鎖状高分子の生成を示唆する。実際、ピークの高さと鎖の重量パーセント濃度[29]の相関を示す第3-6図をみてわかるように、両者には強い相関（相関係数0.99）があることから、ピークの増大は温度上昇による鎖状高分子の増加を示すと考えられる。

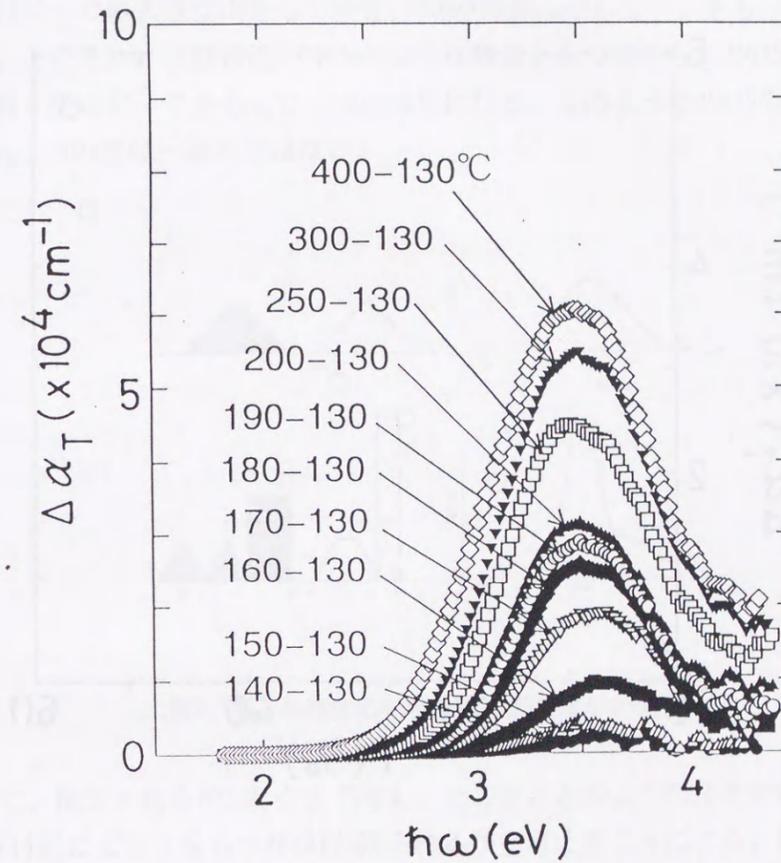
3.6eVのピークの意味 ここで、八員環分子から鎖状高分子に変わったときに現われる3.6eVのピークが、電子状態のどのような変化に対応して生じたものなのかについて考えてみる。我々が求めたのは光吸収係数 α であるが、一般に、光吸収係数 α と状態密度 $N(E)$ の間には次のような関係がある。

$$\alpha = \frac{1}{cn_0} \int \frac{D^2(E)N(E)N(E+h\omega)}{\omega} dE$$

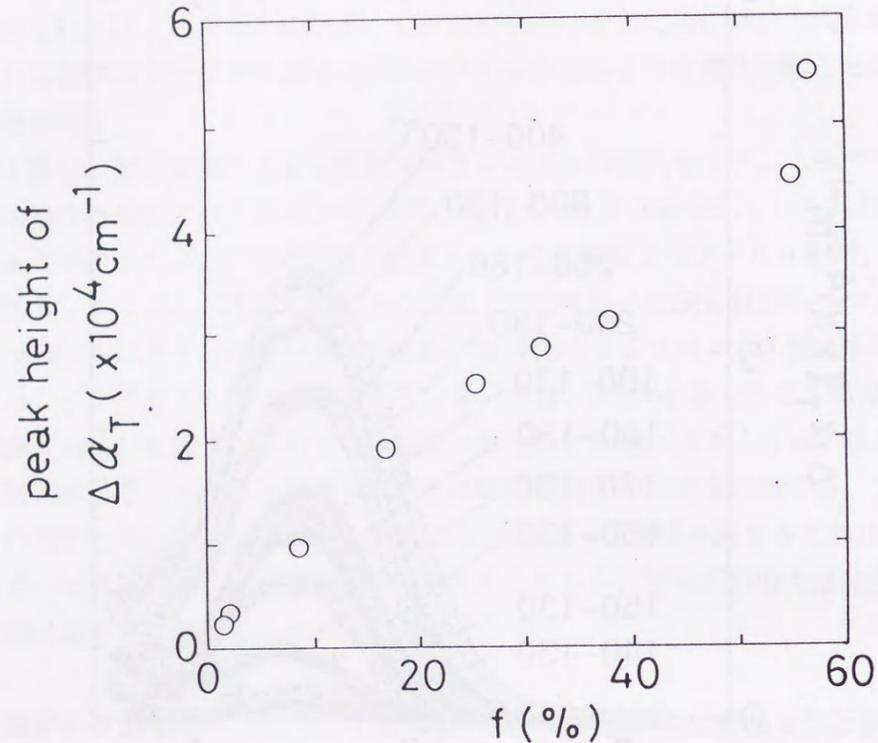
ここで c は光速、 n_0 は試料周囲の媒質の屈折率、 ω は角振動数、 $D(E)$ はあるエネルギーにおける遷移確率である。したがって、光吸収係数 α は次式で定義される相関状態密度（joint density of state） $JDOS$ と関係した関数である[48]。

$$JDOS = \int N_v(E)N_c(h\omega + E)dE$$

ここで N_v は価電子帯中のあるエネルギーにおける状態密度、 N_c は伝導帯中のあるエ

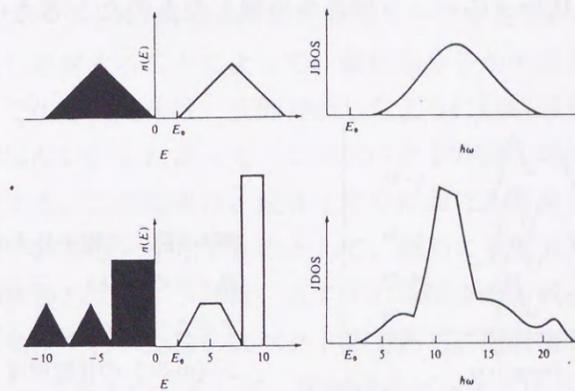


第3-5図 温度上昇による吸収係数の130℃における値からの増加分 $\Delta\alpha$ をエネルギーに対してプロットしたもの。



第3-6図 第3-5図のスペクトルのピークの高さと鎖の重量パーセント濃度の相関関係。鎖状のイオウ (S_μ) の重量パーセント濃度は、液体イオウを急冷し、二硫化炭素溶液に溶けないイオウの濃度を測定することによって求めた[29]。

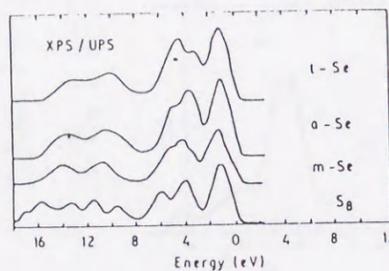
エネルギーにおける状態密度である。JDOSが積分形をしているので既知の N からを求めることはたやすいが、逆にJDOSから N を求めることは難しい。第3-7図にある状態密度の構造を設定したときにJDOSがどのようになるかを示した。左上の状態密度図のように価電子帯、伝導帯それぞれに一つの大きな山をもつ場合、JDOSは真ん中にピークをもった一つ山の形になる。左上の状態密度図のように価電子帯、伝導帯それぞれに一つの大きな山をもつ場合、JDOSは真ん中にピークをもった一つ山の形になる。ところが、状態密度が左下のような構造をもつ場合も、JDOSは右下の図のように真ん中にピークをもった一つ山の形になる。このようにJDOSの形が同じであっても、 N の形は一意的ではない。



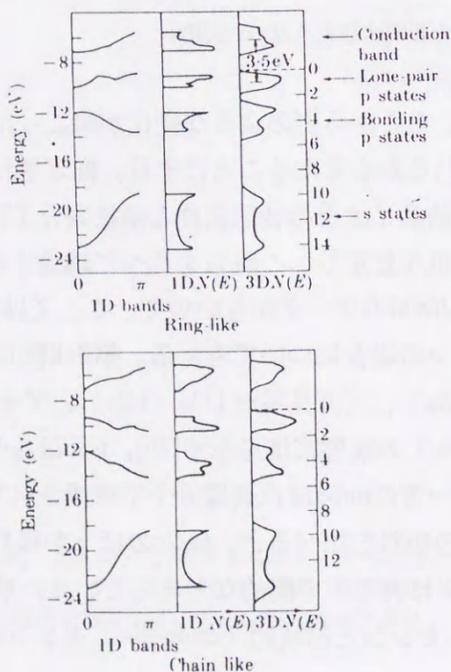
第3-7図 状態密度 $N(E)$ と相関状態密度JDOSの関係。

そこで、推定される N の形をまず考え、そこからどのような変化が起こったときに3.6eV付近にピークをもつJDOSが得られるかを考えることにする。推定される N の形としては、八員環分子 S_8 で構成された結晶イオウの状態密度と鎖状高分子 S_μ で構成されたアモルファスのイオウの状態密度を想定し、これらを比べて議論するのが理想であるが、アモルファスのイオウのJDOSのデータがないので、ここでは代わりに、イオウと同族で類似の形をもつセレンの場合について考える。第3-8図に光電子分光の測定から得られた結晶イオウ (S_8)、三方晶系セレン (t-Se)、アモルファスセレン (a-Se)、単斜晶系セレン (m-Se) の状態密度を示す[49]。t-Seはらせん状の鎖状高分子が並んだ構造をしており、一方のm-Seは八員環分子で構成されている。t-Seとm-SeのLone Pair バンドの右側の傾斜を比べると、m-Seのほうが緩やかでt-Seのほうが切り立っている。a-Seのバンドは両者の中間的な形をしている。第3-9図にRobertsonが計算した環状的 (ring-like) セレンと鎖状的 (chain-like) セレンの状態

密度を示す[49]。これらの計算は局所的に見た二面角の関係を決めて、それに境界条件をつけ加えることによって得た結果であり、現実的な環状セレンや鎖状セレンの構造から求めたものではないが、三次元の場合の価電子帯のバンドの形を比べると実験から得られた結果とよく一致している。この場合でも、価電子帯のバンド端の傾きを比べると、鎖状的セレンのほうが切り立っているという傾向は変わらない。これに対して伝導帯のほうはというと、上の方では違いがあるが、バンド端は大きく変わっていない。このように、鎖状のほうが価電子帯のバンド端の部分の状態密度が大きいので、JDOSを計算すると、バンドギャップより少し大きめのところにピークをもった形ができることが予想される。したがって、重合化した後に差スペクトルで観測された約3.6eVのピークは、LPバンドのバンド端（フェルミ準位側）の状態密度が大きい鎖状分子のバンド構造を反映したものだと考えられる。



第3-8図 光電子分光の測定から得られた結晶イオウ (S8)、三方晶系セレン (t-Se)、アモルファスセレン (a-Se)、単斜晶系セレン (m-Se) の状態密度



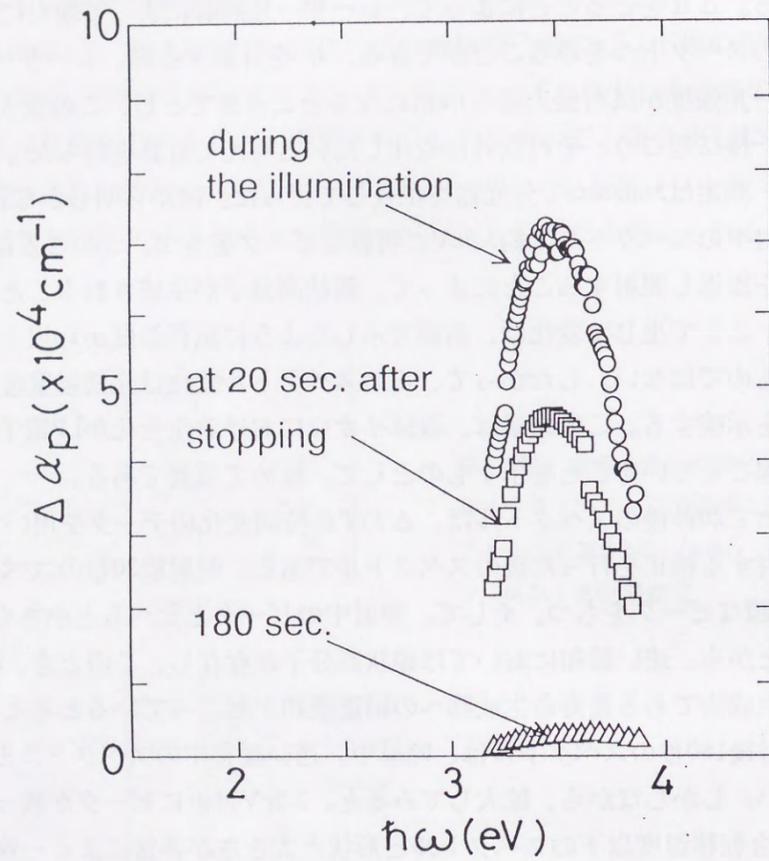
第3-9図 Robertsonが計算した環状的 (ring-like) セレンと鎖状的 (chain-like) セレンの状態密度

(3.1.2-2) 光誘起吸収スペクトル

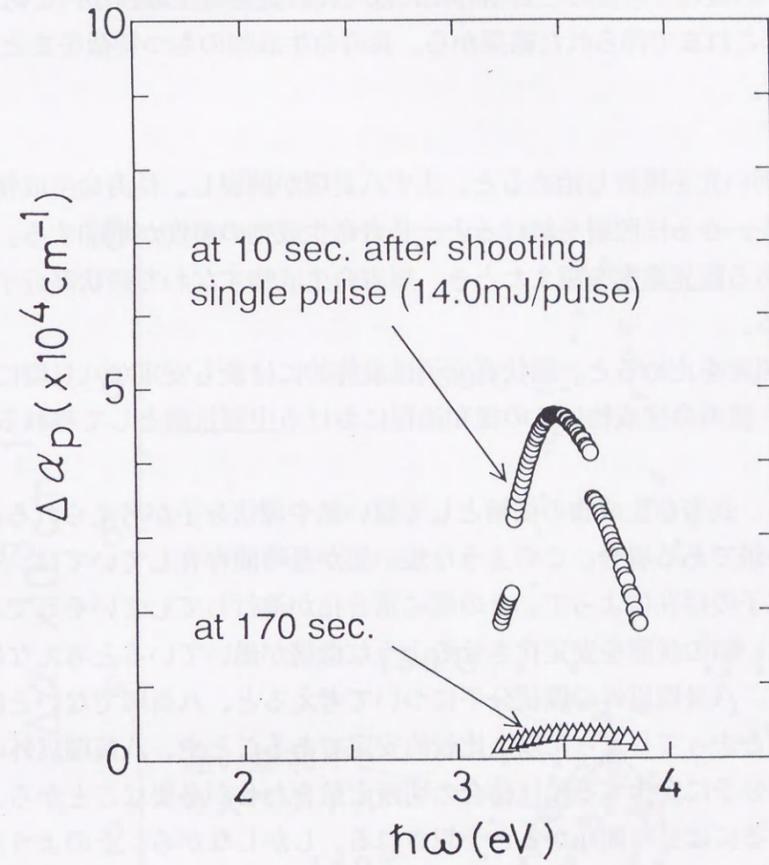
第3-10図に、130°Cで強度1.0mJ/pulseの微弱なレーザーパルスを繰返し照射したときの、照射中 (○) および照射後 (□、△) の差スペクトル $\Delta\alpha$ を示す。ここで $\Delta\alpha$ は、レーザー照射後の光誘起吸収スペクトル α' から試料温度130°Cの熱平衡状態での吸収スペクトル α を差し引いて得られた、レーザー照射によるスペクトルの増加分である。 $\Delta\alpha$ をとることによって、レーザー光照射によって新たに生成された成分のみのスペクトルをみることができる。 α' を計算する際、レーザー光の侵入長をレーザー光強度が試料侵入前の1/e倍になるところまでとし、この侵入長まで試料の変化が一様に起こり、それ以外は変化しないと考えて計算を行った。光吸収スペクトルは、測定は5nm/sec.で分光器を走査して行った。図から明らかなように、レーザー照射中のスペクトルは約3.5eVに明瞭なピークをもつ。このことは、微弱なレーザー光を繰返し照射することによって、鎖状高分子が生成されることを意味する。しかも、ここで生じた変化は、前節で示したように試料温度が T_p 以上に上がって起こったものではない。したがって、このスペクトル変化は光誘起重合が起こったことを示唆する。この結果は、液体イオウにおける重合化がLP電子の励起を契機として起こっていることを示すものとして、極めて重要である。

照射を止めて20秒後のスペクトルは、 $\Delta T/T$ の時間変化のデータを用いて $\Delta\alpha$ の時間変化に対する補正を行った後のスペクトルである。照射後20秒のスペクトルも約3.5eVに明瞭なピークをもつ。そして、照射中のピークと比べると小さくなっている。このことから、速い緩和においては鎖状高分子が存在し、このとき、鎖状高分子から中間生成物である長寿命生成物への構造緩和が起こっていると考えられる。照射後180秒のスペクトルは、照射中、速い緩和中のスペクトルと比べると格段に小さい。しかしながら、拡大してみると、3.5eV付近にピークが残っており、第3-5図の重合転移温度以下のスペクトルと形状と大きさが非常によく一致する。

第3-11図に、試料温度130°Cで強度14.0mJ/pulseの単発のレーザーパルスを照射した後の光誘起差吸収スペクトル $\Delta\alpha$ の時間変化を示す。ここに示した差スペクトルは、レーザー照射によって変化した吸収係数の増加分 $\Delta\alpha$ である。このときの速い緩和のスペクトルも、分光器を320nmから長波長側へ、5nm/sec.の速度で走査して測定した。図から明らかなように、二段階の緩和が観測される10mJ/pulse以上の強度のレーザーパルスを単発で照射した場合も、速い緩和において、鎖状高分子の存在を示唆するスペクトルのピークが観測される。



第3-10図 130°Cにおいて1.0mJ/pulseのレーザーパルスを繰り返し照射した際の、照射中(○)と照射後20秒(□)、照射後180秒(△)の光誘起差吸収スペクトル $\Delta\alpha$.



第3-11図 試料温度130°Cで強度14.0mJ/pulseのシングルパルスを照射した後の吸収係数の増加分 $\Delta\alpha$ を光エネルギーに対してプロットしたもの。速い緩和のスペクトルは、 $\Delta T/T$ の時間変化のデータをもとに、10秒後のスペクトルになるよう補正して得たものである。

3.1.3 遅い緩和

光誘起吸収スペクトルの測定の結果、Tp以下の液体イオウにおいて観測される緩和が二段階で、それぞれ、鎖状高分子から何らかの長寿命生成物へ、長寿命生成物から八員環への緩和であることが明らかになった。長寿命生成物が何であるのかを考えるため、これまで得られた結果から、長寿命生成物のもつ特徴をまとめると次のようになる。

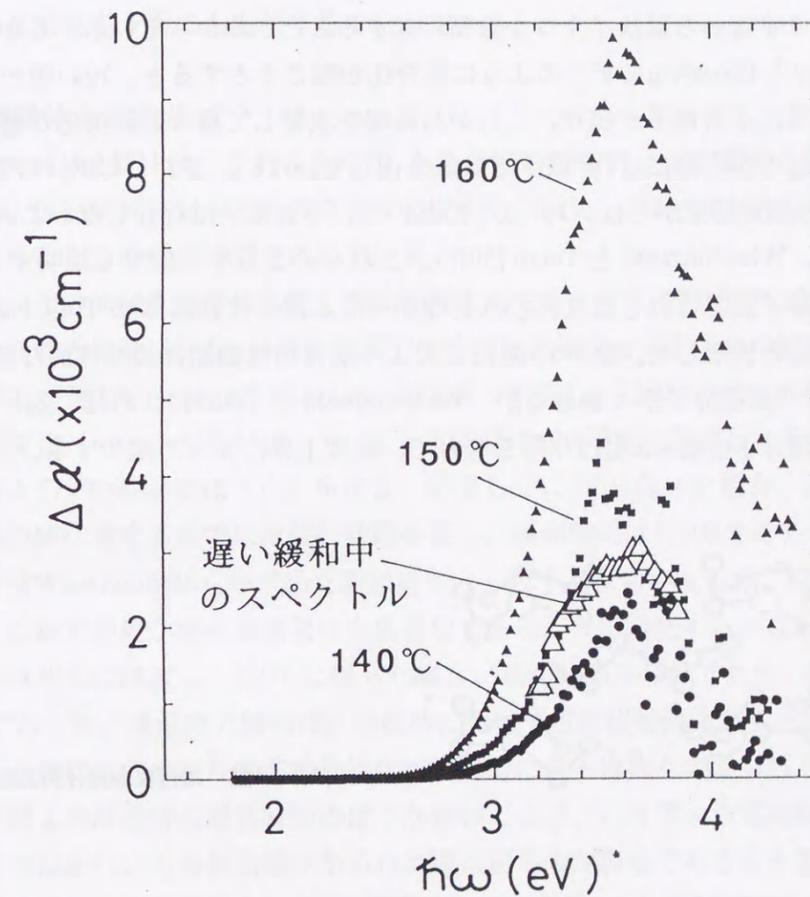
(1) 弱い光を照射し始めると、まず八員環が開裂し、長寿命生成物が生成される。さらに照射を続けると、長寿命生成物の濃度が増加する。この濃度がある臨界濃度を越えたとき、短寿命生成物すなわち鎖状高分子が生成される。

(2) 照射を止めると、鎖状高分子は最終的には最も安定な八員環に再び戻るが、長寿命生成物はこの緩和過程における中間状態として現れる。

(2) から、長寿命生成物の候補として短い鎖や環状分子が考えられる。長寿命生成物が短い鎖である場合、このような短い鎖が長時間存在しては、その両端に残る不対電子の存在によって、その間に重合化が進行してしまいそうである。したがって、短い鎖の状態を安定化させるような機構が働いていると考えなければならない。一方、八員環以外の環状分子について考えると、八員環でないとはいえ、一度環状にまとまってしまった以上比較的稳定であることや、八員環以外の環状分子から八員環分子に変化するには結合の切断と数合わせが必要なことから、八員環分子に緩和するには長時間かかると予想される。しかしながら、そのような切断、数合わせが可能なのかということや、八員環以外で丸まってしまった、いわゆる”まちがい”環分子の集まりによって(1)のような臨界濃度なるはっきりとした値をとりうるのか疑問である。

また、長寿命生成物はTp以下の温度で生成されている何かと同じ可能性がある。第3-12図に、レーザー照射後に現われる遅い緩和の差スペクトルに着目し、Tp以下の温度の差スペクトルと比べた図(第3-10図、第3-5図の拡大図)を示す。図からわかるように繰返しレーザーパルス照射後の遅い緩和における差スペクトルは約3.6eVに極大をもち、3.2eVまでは150℃の差スペクトルとよく一致している。140℃、150℃の差スペクトルは3.2eV以上のエネルギー領域でばらついているが、これらも3.6eV付近に極大があるのがわかる。極大値は140℃より150℃の方が大きい。このように差スペクトルに極大があり、その値が温度上昇に伴って大きくなること

は、何かしら八員環分子とは別種の成分のイオウ分子があって、そのイオウ分子が温度上昇によって増加することを意味する。弱いレーザー光の照射によって生成される長寿命生成物もこれと同じ成分の分子であると考えられる。スペクトルの極大の位置に着目すると、Tp以上におけるスペクトルの極大の位置とほぼ同じであることから、これが短い鎖の存在を表わしている可能性がある。

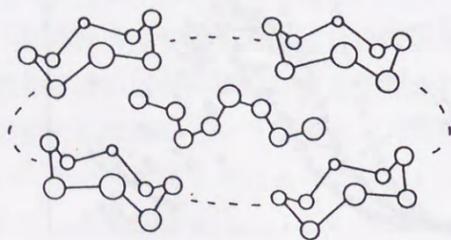


第3-12図 遅い緩和の差スペクトル(△)とTp以下の温度の差スペクトル(●、■、▲)。

Tp以下の温度で、何か八員環分子以外の構造をもったイオウが存在することについては、これまで指摘されている。それが何であるのかについては、まだ明らかになっておらず、上のまとめ(2)から考察されたような短い鎖、八員環以外の環状分子それぞれの立場に立ったモデルがある。ここでは、後に示すように、臨界現象としての液体イオウの重合転移をより明確に示すことのできる短い鎖のモデルを用いて、以下、議論していくことにする¹。

Wiewiorowskiらの提唱する電荷移動錯体

急冷実験の結果(第1-16図)によれば、Tp以下の温度においても、CS₂に溶けない成分のイオウすなわち鎖状イオウが数%存在することがわかっている。しかしながら、TobolskyとEisenbergモデルのように重合化が起こるとすると、短い鎖ができればその鎖の端に不対電子が残り、これが八員環を攻撃して重合連鎖反応が進むことになる。ところが実際にはTp以下では重合化していない。また、ESR[31,32,33]や帯磁率[30]の測定結果からは、Tp以下において、不対電子は存在しないことが確認されている。WiewiorowskiとTouro[50]は、これらのことを矛盾なく説明するため、イオウの八原子鎖とこれを取り囲む八員環からなる電荷移動錯体²がTp以下の温度で存在していると提唱した。第3-13図にこのような電荷移動錯体の具体的な描像を示す³。図には八員環分子が4個あるが、WiewiorowskiとTouroによれば、短い鎖を取り囲む八員環分子の数nは変わり得るもので、温度上昇に伴って減少する。



第3-13図 電荷移動錯体の具体的な描像

¹長寿命生成物を八員環以外の環状分子と考える説については、付録Bに詳しく紹介したので、参照されたい。また、付録Bには、長寿命生成物が、本論文で紹介する電荷移動錯体なのか、八員環以外の環状分子なのかについて検討した考察結果も合わせて載せたので、こちらも参照されたい。

²電荷移動錯体の概念については、岩波現代化学講座「化学結合の量子論」p215などを参照。

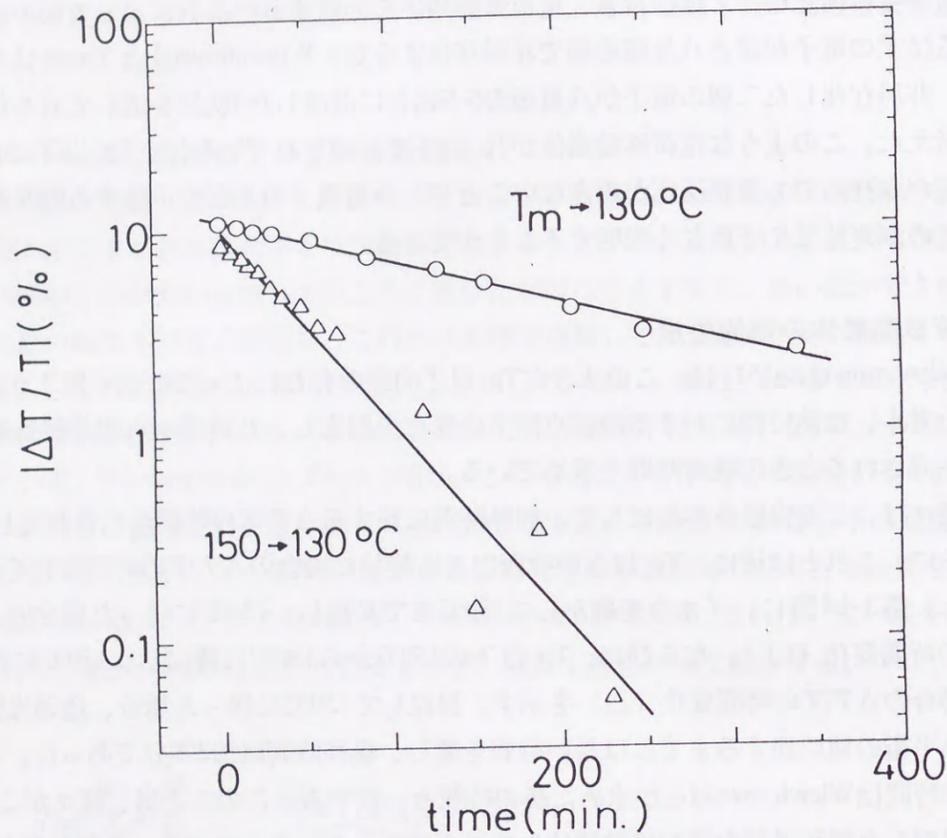
³WiewiorowskiとTouro自身は、このように具体的な図を示していない。

短い鎖はイオウ原子一個に対する σ -S-S結合の割合が比較的小さいので、 π 軌道の電子密度が高く、電子供与体として振舞うことができる。これに対し、八員環は、イオウ原子一個に対する σ -S-S結合の割合が1であり、この系の中で電子受容体として振舞うことができる。したがって、八原子の短い鎖が電子供与体、八員環が電子受容体となって結び付き、電荷移動錯体を形成する。これによって鎖の端に残るはずの電子が鎖と八員環の間で非局在化するが、WiewiorowskiとTouroはさらに、非局在化した二個の電子が八員環のS-S結合に混成したd軌道を通して対を作ると考えた。このような電荷移動錯体がTp以下で形成されていれば、Tp以下において鎖が存在しても連鎖反応が起きないことや、不対電子の不在を示唆するESRや帯磁率の測定結果を矛盾なく説明することができる。

電荷移動錯体の熱的生成

Wiewiorowskiら[51]は、このようなTp以下の鎖の存在によって凝固点降下が起こると考え、加熱時間に対する凝固点降下の変化を測定し、八員環から電荷移動錯体が生成されるとき緩和時間を求めている。

我々は、この実験を参考にして、加熱時間に対する $\Delta T/T$ の時間変化を測定し、さらに、これとは逆に、Tp以下の範囲内で冷却した場合の $\Delta T/T$ の時間変化を測定した。第3-14図に、イオウを融かして130°Cまで昇温し、130°Cに保った場合の $\Delta T/T$ の時間変化(○)、ならびに、Tp以下の150°Cから130°Cに降温し、130°Cに保った場合の $\Delta T/T$ の時間変化(△)を示す。昇温して130°Cに保った場合、透過光強度が熱平衡の値に達するまでには長い時間を要し、緩和時間は約200分であった。この緩和時間はWiewiorowskiらが求めた緩和時間と一致する。このことは、我々がここで観測した緩和過程が電荷移動錯体生成過程であることを示唆する。これに対し、150°Cから130°Cに降温し、130°Cに保った場合、緩和時間は45分であり、昇温時の約1/4の値であった。降温時の緩和は、昇温時において電荷移動錯体が生成されるのとは逆に、過剰に生成された電荷移動錯体が八員環に戻る過程と考えられる。昇温時の緩和時間より降温時の緩和時間のほうが短いことは、八員環から電荷移動錯体を生成するのに比べ、電荷移動錯体から八員環に戻るのが容易であることを示す。注目すべきことに、この45分という緩和時間は、第3-1図で示した130°Cでレーザーパルス照射した場合の遅い緩和の緩和時間とほぼ一致する。したがって、レーザーパルス照射した場合の遅い緩和は電荷移動錯体から八員環に戻る過程に相当すると考えられる。



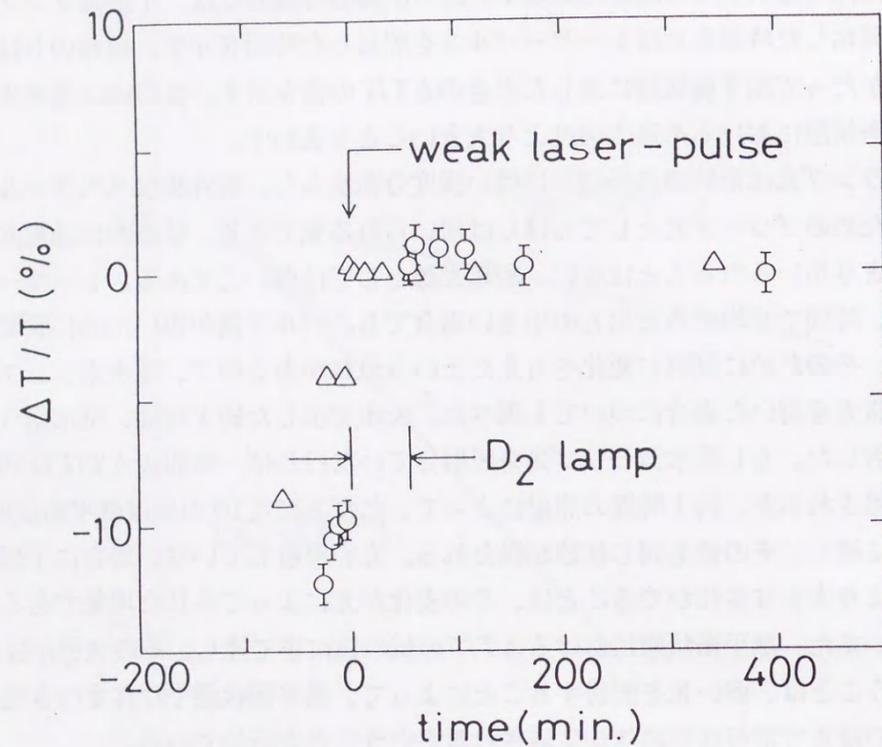
第3-14図 イオウを加熱し、融かして130°Cまで昇温し、130°Cに保ち続けた際の $\Delta T/T$ の時間変化(○)と150°Cから130°Cに降温し、30°Cに保ち続けた場合の $\Delta T/T$ の時間変化(△)。昇温したほうは、 $\Delta T/T$ の値が負になるので、絶対値でプロットした。(測定波長390nm)

光照射による電荷移動錯体生成の促進

次に、長寿命生成物の生成に対する光の効果을明らかにするため、イオウを融かして130°Cに保っておき、熱平衡状態に達する前に微弱な光を照射した際の変化を調べた。第3-15図に、重水素ランプ光(○)および単発の弱いレーザーパルス(△)を照射した際の $\Delta T/T$ の時間変化を示す。図の横軸の時間の0は、重水素ランプ光の照射を開始した時間またはレーザーパルスを照射した時間を示す。縦軸の0は、十分時間がたって熱平衡状態に達したときの $\Delta T/T$ の値を示す。負の値は透過光強度が熱平衡状態における透過光強度より大きいことを表わす。

重水素ランプ光は紫外の波長領域に強い強度分布をもち、紫外吸収スペクトルを測定するためのプローブ光としてしばしば用いられる光である。積極的に励起光源としてあまり用いられることはない、励起光源としては弱い光である。レーザーパルスだと、時間で平均すると出力の小さい場合でも、パルス幅が短いために尖頭値は大きく、そのために試料に変化を与えたという恐れがあるので、重水素ランプのような定常光を用いた場合についても調べた。矢印で示した約1時間、重水素ランプ光を照射した。もし重水素ランプ光を照射していなければ一時間後 $\Delta T/T$ は5%であると予想されるが、約1時間の照射によって、ただちに $\Delta T/T$ の値は熱平衡状態における値に達し、その後も同じ状態が保たれる。光を照射していない場合に予想される変化より大きな変化がでることは、この変化が光によって生じた現象であることを示す。また、熱平衡状態における $\Delta T/T$ の値の値にまで達し、その状態が保たれるということは、弱い光を照射することによって、熱平衡状態で存在すべき電荷移動錯体の量まで電荷移動錯体が生成されるということを示している。

同様の変化は、単発の弱いレーザーパルスを照射した場合においても観測され、照射後直ちに熱平衡状態における値に達する。もし、照射する光の強度が大きかった場合は、電荷移動錯体は熱平衡状態における量より多く生成され、約40分の緩和時間で熱平衡状態における量にまで減少すると考えられる。すなわち、光照射によって生成されるものと昇、降温の過程で現われるものは同じものであり、光照射によって電荷移動錯体の生成が促進されることができると考えることができる。



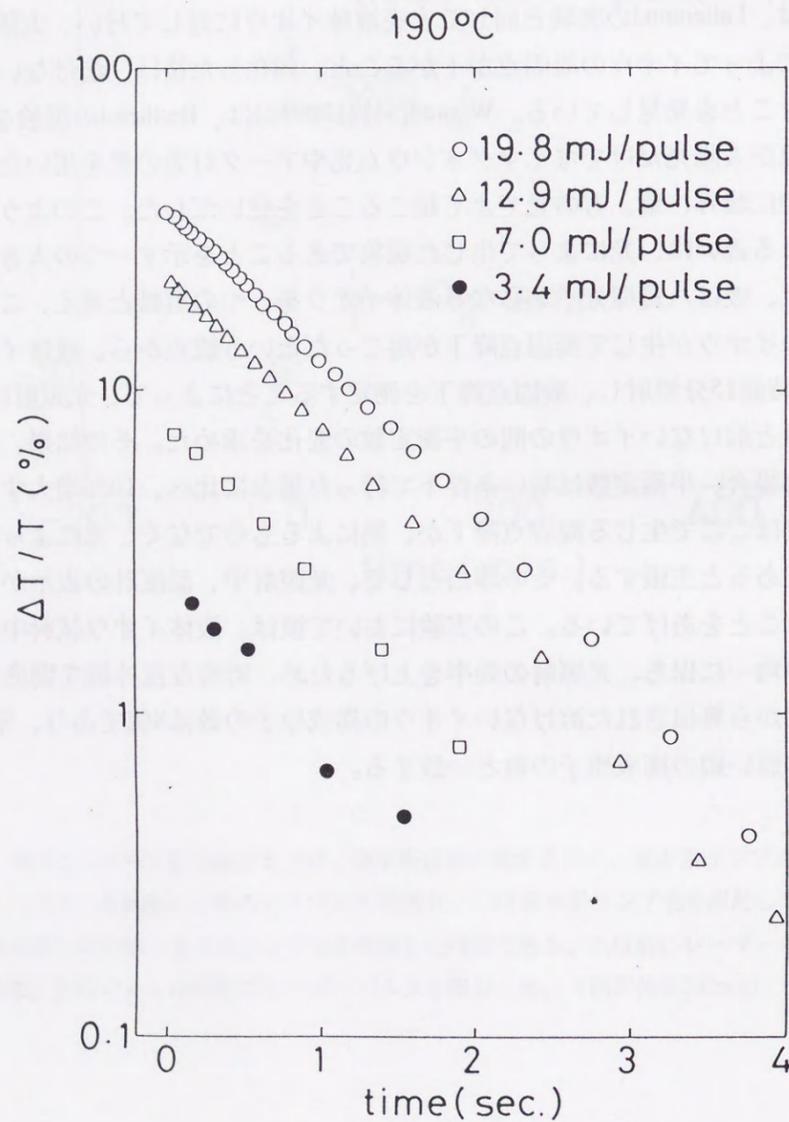
第3-15図 融点から130℃まで温度を上げ、熱平衡状態に達する前に、重水素ランプ光または単発の弱いレーザーパルス照射した際の $\Delta T/T$ の時間変化。○は重水素ランプ光を照射して得られたデータで、矢印で示した時間が重水素ランプ光を照射した時間である。△は弱いレーザーパルスを単発で照射した結果。矢印で示した時間にレーザーパルスを照射した。(測定波長382nm)

光誘起凝固点降下

このように光の効果によって八員環分子とは別種の成分のイオウ分子が生成されるということは古く19世紀末から知られており、この時期に重要な論文がいくつか報告されている。その中で最も先駆的なものは、Lallemand[52](1870年)による実験である。彼は、二硫化炭素溶液にイオウを飽和状態にまで溶かし、これをガラス管に入れ、真空封じしたものに太陽光を集光してあて、二硫化炭素溶液に溶けない黄色い染みができることを発見した。そして、プリズムを用いたスペクトル分析から、八員環以外のイオウが生成していることを見いだした。これと同時期に、Berthelot[53](1870年)は、Lallemandの実験と同じことを液体イオウに対して行い、太陽光を照射することによってイオウの凝固点が下がること、固化した後は、溶けないイオウが表面を覆うことを発見している。Wigand[54](1909年)は、Berthelotの実験を発展させ、この現象が太陽光だけでなくマグネシウム光やアーク灯等の光を用いた場合でも起こり、特に紫外、紫、青の光でよく起こることを見いだした。このような照射光の波長による違いは、光によって生じた現象であることを示す一つの大きな根拠となる。また、彼は八員環分子からなる液体イオウを一つの溶媒と考え、これに溶けない成分のイオウが生じて凝固点降下が起こったという観点から、液体イオウにアーク灯を2時間15分照射し、凝固点降下を測定することによって、光照射による、溶けるイオウと溶けないイオウの間の平衡定数の変化を求めた。その結果、118℃で光を照射した場合、平衡定数は暗い条件下で行った場合に比べ、10%増大することを示した。彼はここで生じる凝固点降下が、熱によるものでなく、光によって起こった現象であると主張する。その理由として、光照射中、温度計の表示が一定に保たれていたことをあげている。この実験において彼は、液体イオウ試料中の温度を一定、かつ均一に保ち、光照射の効率を上げるため、特殊な攪拌機を開発している。この実験から算出された溶けないイオウの構成原子の数は8個であり、電荷移動錯体における短い鎖の構成原子の数と一致する。

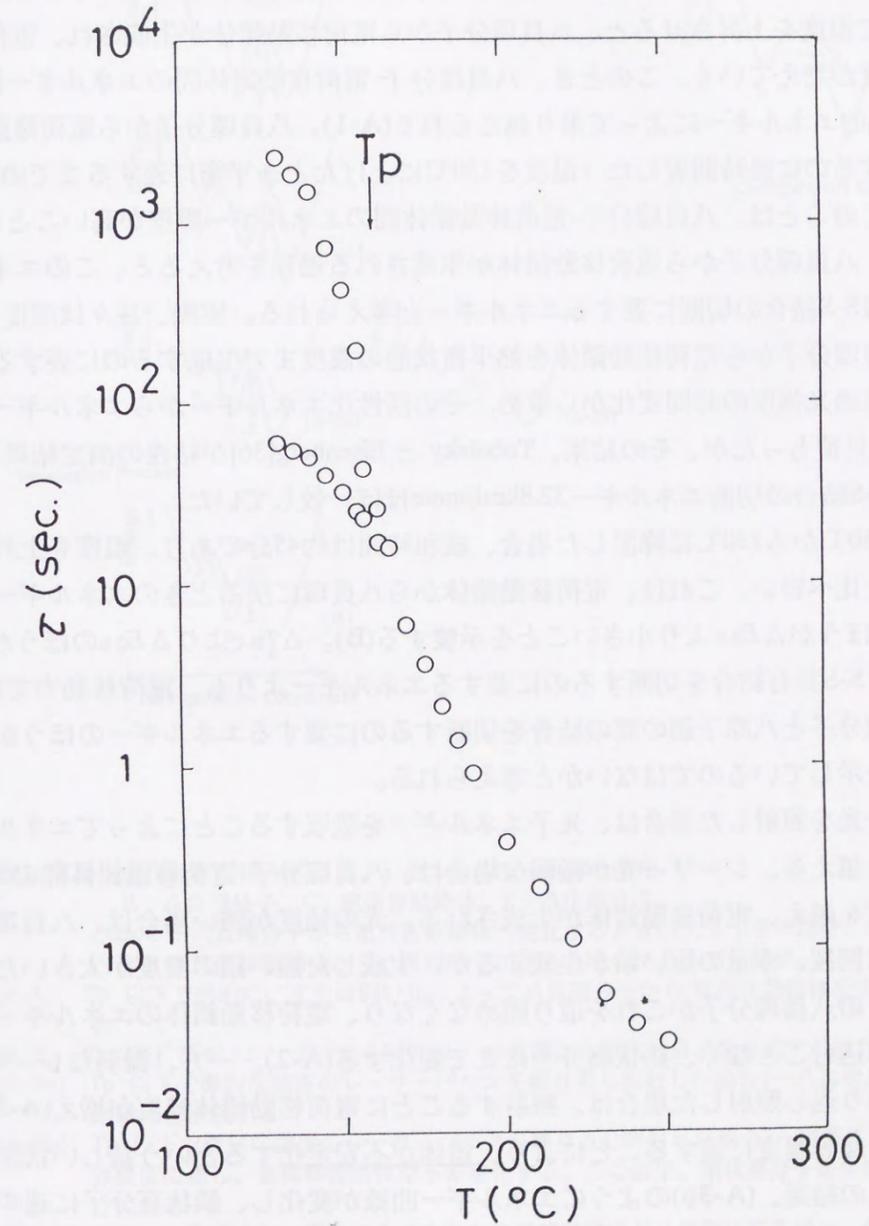
3.2 緩和時間の温度変化

T_p 以下では二段階の緩和が観測されるが、 T_p 以上の温度でレーザーを照射した場合、レーザー光強度を大きくしても緩和は一つしか観測されない。第3-16図に190°Cでレーザーを照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化を示す。緩和時間はレーザー光強度の大きさによらずほぼ一定で、約0.9秒である。この値は130°Cの遅い緩和の緩和時間と比べ、3桁小さい。



第3-16図 重合転移温度以上の190°Cでレーザーを照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化。

第3-17図に緩和時間の温度変化を示す。 T_p を境として、 T_p 以下では緩和が2種類、 T_p 以上では1種類という、明瞭な変化が観測される。さらに、 T_p 以下の遅い緩和に着目した場合、温度を上げていくと、 T_p 近傍で、約1桁の急激な緩和時間の減少が観測される。これに対し、 T_p 以下の速い緩和から T_p 以上の緩和にかけては、ほぼ連続的に変化する。



第3-17図 緩和時間の温度変化。

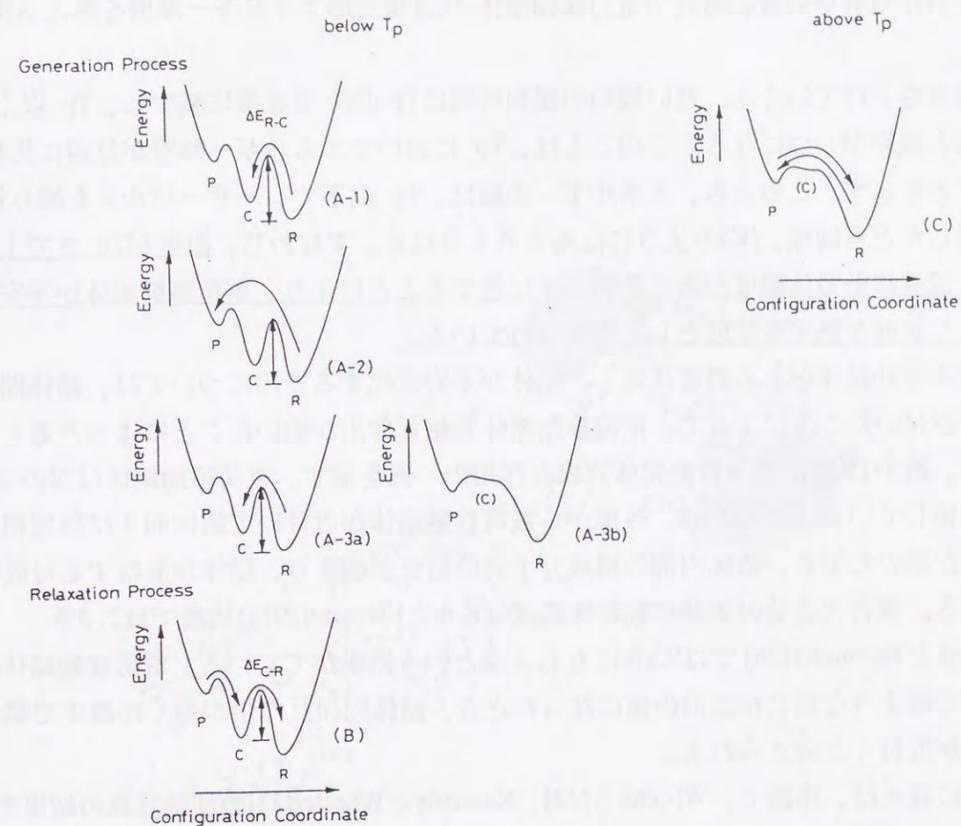
これら緩和時間の温度変化の振舞いを配位座標を用いて考えてみる。ここでは、長寿命生成物が電荷移動錯体であるとして議論する。第3-18図にポテンシャルエネルギー曲線の模式図を示す。Tp 以下においては、(A-1)のように、八員環分子(R)、電荷移動錯体(C)、鎖状高分子(P)の三つのエネルギー極小があって、それぞれのエネルギー極小の間にはエネルギー障壁が存在する。三つのエネルギー極小を比べると、その値は八員環分子、電荷移動錯体、鎖状高分子の順に高くなる。

Tp以下で温度を上昇させると、八員環分子から電荷移動錯体が生成され、電荷移動錯体濃度が増えていく。このとき、八員環分子-電荷移動錯体間のエネルギー障壁 ΔE_{R-C} は熱的エネルギーによって乗り越えられる(A-1)。八員環分子から電荷移動錯体を生成するのに長時間要した(温度を130°Cに上げたとき平衡に達するまでの200分)が、このことは、八員環分子-電荷移動錯体間のエネルギー障壁が高いことを示している。八員環分子から電荷移動錯体が生成される過程を考えると、このエネルギー障壁はS-S結合の切断に要するエネルギーと考えられる。実際、我々は温度を変えて、八員環分子から電荷移動錯体を熱平衡状態の濃度まで生成するのに要する緩和時間を透過光強度の時間変化から求め、その活性化エネルギーからエネルギー障壁 ΔE_{R-C} を見積もったが、その結果、Tobolsky と Eisenberg[36]が粘性の測定結果から算出したS-S結合の切断エネルギー32.8kcal/moleほぼ一致していた。

一方、150°Cから130°Cに降温した場合、緩和時間は約45分であり、温度を上昇させた場合と比べ短い。これは、電荷移動錯体から八員環に戻る際のエネルギー障壁 ΔE_{C-R} のほうが ΔE_{R-C} より小さいことを示唆する(B)。 ΔE_{R-C} より ΔE_{C-R} のほうが小さいのは、S-S共有結合を切断するのに要するエネルギーよりも、電荷移動力で結ばれた八員環分子と八原子鎖の間の結合を切断するのに要するエネルギーのほうが小さいことを示しているのではないかと考えられる。

レーザー光を照射した場合は、光子エネルギーを吸収することによってエネルギー障壁を越える。レーザー光が微弱な場合は、八員環分子-電荷移動錯体間のエネルギー障壁を越え、電荷移動錯体が生成される。光の強度が強い場合は、八員環分子が一斉に開裂、多量の短い鎖が生成するが、生成した短い鎖の濃度が大きいため、まわりの八員環分子がこれを取り囲めなくなり、電荷移動錯体のエネルギー極小値に落ち込むことなく、鎖状高分子にまで変化する(A-2)。一方、微弱なレーザーパルスを繰り返し照射した場合は、照射するごとに電荷移動錯体濃度が増え(A-3a)、約10%の臨界濃度に達することにより、錯体が不安定化するという新しい状況が起こる。この結果、(A-3b)のようにエネルギー曲線が変化し、鎖状高分子に速やかに変化すると考えられる。このような、ある分子化合物の構造安定性が系におかれた環境によって急激な変化をうけるという現象は、この変化が単なる化学反応では

なく、相転移的变化であることを示すものである。



第3-18図 重合転移に伴うポテンシャルエネルギー曲線の変化。

R: 八員環分子、C: 電荷移動錯体、P: 鎖状高分子。

ΔE_{R-C} : 八員環分子から電荷移動錯体へ変化するときのエネルギー障壁。

ΔE_{C-R} : 電荷移動錯体から八員環分子に戻る際のエネルギー障壁。

- (A-1) Tp 以下で熱的に、または弱い光によって八員環分子から電荷移動錯体を生成する場合。
- (A-2) Tp 以下で強いレーザー光を照射し、八員環から鎖状高分子を生成する場合。
- (A-3a) Tp 以下で微弱な強度のレーザーパルスを繰り返し照射した場合1-八員環から電荷移動錯体を生成する。
- (A-3b) Tp 以下で微弱な強度のレーザーパルスを繰り返し照射した場合2-電荷移動錯体が臨界濃度に達し、電荷移動錯体が不安定化する。この結果、鎖状高分子を生成できるようになる。
- (B) Tp 以下で、降温後し、過剰に生成された電荷移動錯体が八員環に戻る場合、ならびに、レーザー照射後、できた鎖状高分子が電荷移動錯体、八員環へと緩和していく場合。
- (C) Tp 以上。

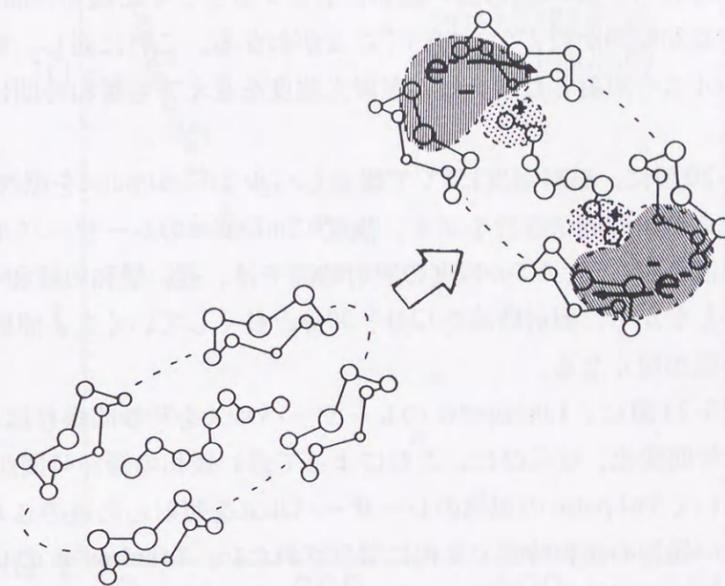
一度このようにして鎖状高分子が生成された後、レーザー光を照射するのを止めると、エネルギー曲線は再び(A-3a)のようになる。照射を止めた直後は、まず、30秒程度の緩和時間で鎖状高分子-電荷移動錯体間のエネルギー障壁を越え、続いて、数十分から数分の緩和時間で電荷移動錯体-八員環間のエネルギー障壁を越える(B)。

温度を上げていくと、遅い緩和の緩和時間は T_p 近傍で急激に減少し、 T_p 以上になると緩和が一つになる。このことは、 T_p においてエネルギー障壁が急速に失われたことを示す。このとき、エネルギー曲線は、 T_p 以下でレーザーパルスを繰り返し照射したとき同様、(C)のようになると思われる。すなわち、温度が T_p まで上がり、電荷移動錯体濃度がある飽和濃度に達することにより、電荷移動錯体が不安定化した状態が熱平衡状態として実現されている。

電荷移動錯体がある濃度に達し、錯体が不安定化する要因については、錯体間距離が近付いたことによって、電荷移動錯体間相互作用が働いたことによると思われる。第3-19図に電荷移動錯体間相互作用の一例を示す。電荷移動錯体は図のように分極している。このため、外部から電荷移動錯体が近付いて錯体同士に静電相互作用が働いた場合、錯体内部の構成分子間の結合が弱まり、錯体が崩壊する可能性がある。重合化直前の電荷移動錯体濃度はKohとKlement[29]の結果では2, 3%、SchenkとThummler[28]では9.5%にもおよぶという結果がでている。電荷移動錯体濃度がこのような重合化直前の値になったとき、錯体間相互作用が働く距離まで錯体同士が近付くと考えられる。

先に我々は、序論で、Wheelerら[22]、KennedyとWheeler[23]の理論計算の結果を紹介した。彼らは T_p 以下において重合連鎖反応以外に協力的効果があることを予想していたが、最近、環状⇌鎖状に加え、環状⇌環状の平衡反応を取り入れ、 $n=1$ モデル(Isingモデル)で計算を行うことによって、より実験結果と合うことを示している。すなわち、液体イオウの重合転移は二重の臨界現象であるという見方をしている。しかしながら、我々のこれまでの考察のように電荷移動錯体を導入すると、錯体濃度の増加と錯体の崩壊という一つの臨界現象と、錯体崩壊によって生じた八員環分子から鎖状高分子への構造変化というもう一つの臨界現象が現われ、この事情をよく説明している。今後、環状⇌環状ではなく、環状⇌錯体の平衡反応を取り入れたモデル計算が行われることが必要であると考えられる¹。

¹電荷移動錯体を考慮したモデル計算を行うということは、分子性液体の液体イオウ中の分子間相互作用を無視したモデル計算から、分子間相互作用を積極的に考慮した計算を行うことに相当するわけであり、より現実的な描像が描かれるものと期待される。



第3-19図 電荷移動錯体間相互作用として考えられるもの。電荷移動錯体内では、八原子鎖の端に残るはずであった二個の電子が八原子鎖と八員環の間で非局在化し、対を形成している。各々の錯体は分極しており、錯体同士が近付くと、錯体間の分極相互作用により、錯体が不安定になる。

3.3 照射条件の違いによる緩和時間の変化

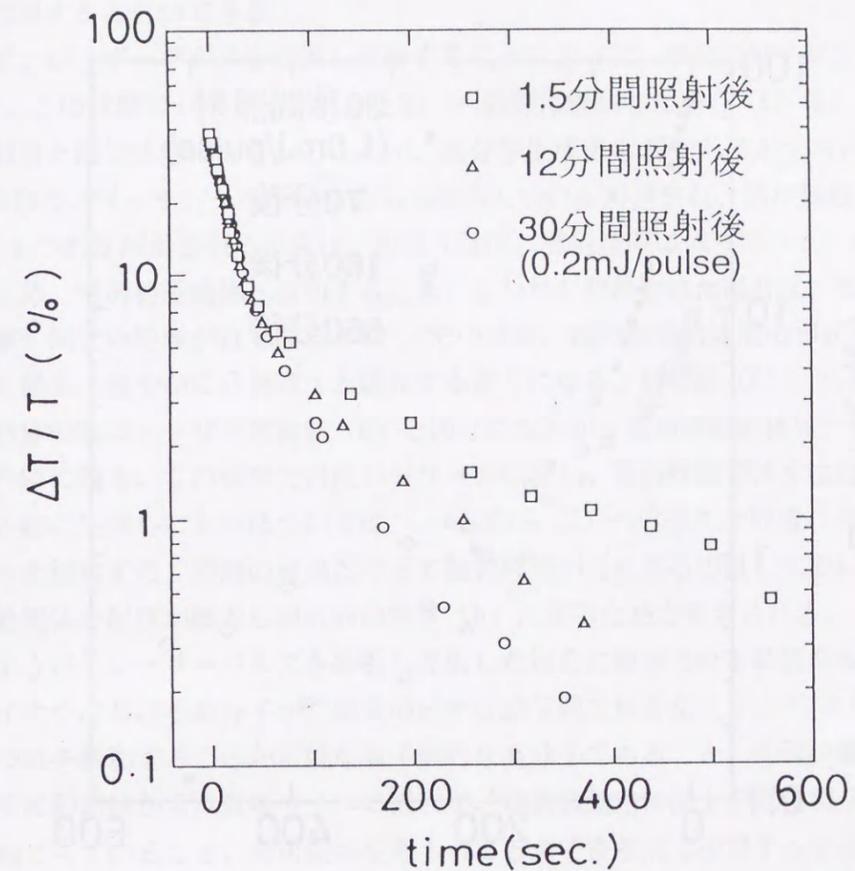
3.3.1 照射光強度、照射時間による違い

$\Delta T/T$ の時間変化を詳細に調べると、レーザーパルスを単発で照射した場合と、繰返し照射した場合で違いがあることが明らかになった。

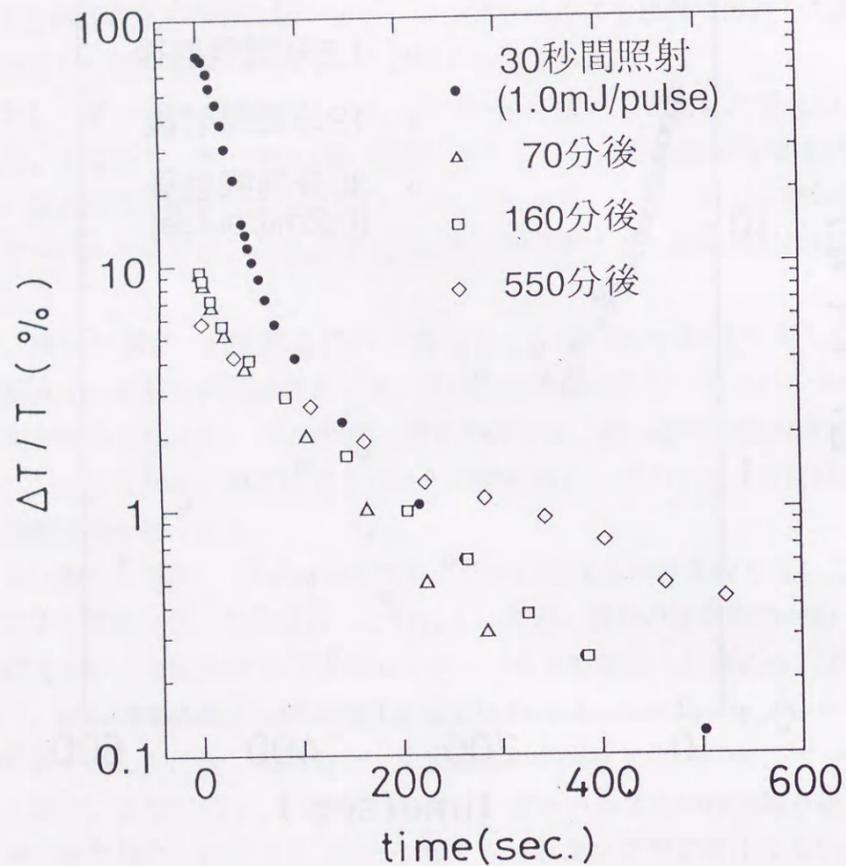
微弱なレーザーパルス0.05, 0.1, 0.3, 1.0mJ/pulseを繰返し照射した場合の $\Delta T/T$ の時間変化、すなわち、第3-4図の遅い緩和に着目すると、その緩和時間は照射光強度が大きいほど緩和時間が短くなっていくことがわかる。これに対し、第3-1図の単発のレーザーパルスを照射した場合は、照射光強度を変えても緩和時間はほぼ同じである。

また、第3-20図に、試料温度155°Cで繰返しパルス0.2mJ/pulseを照射した後の $\Delta T/T$ の時間変化の照射時間依存性を示す。強度0.2mJ/pulseのレーザーパルスでは二段階の緩和が観測されるが、1.5分程度の照射時間では、遅い緩和の緩和時間は短くない。しかしながら、照射時間を12分、30分と長くしていくと、照射時間の増加に伴い緩和時間が短くなる。

さらに、第3-21図に、1.0mJ/pulseのレーザーパルスを30秒間繰返して照射した後の $\Delta T/T$ の時間変化、ならびに、これによって遅い緩和の緩和時間が短くなった後、時間をおいて5mJ/pulseの単発のレーザーパルスを照射した後の $\Delta T/T$ の時間変化を示す。遅い緩和の緩和時間の変化に着目されたい。1.0mJ/pulseのレーザーパルスを30秒繰返して照射した時刻から70分後に5mJ/pulseの単発のレーザーパルスを照射した場合、緩和時間は、1.0mJ/pulseのレーザーパルスを30秒間繰返して照射した直後の緩和時間とほぼ同じであり、短くなったままで特に変化はない。ところが、160分後、550分後と時間が経過していくにつれ、レーザーパルス照射後の緩和時間は次第に長くなり、元の緩和時間に戻っていく。緩和時間の時間変化を調べるために、ここでは5mJ/pulseの単発のレーザーパルスを用いたが、微弱なレーザーパルスを短時間照射しても、同様の振舞が観測される。



第3-20図 試料温度155°Cで繰返しパルス0.2mJ/pulseを照射した後の $\Delta T/T$ の時間変化の照射時間依存性



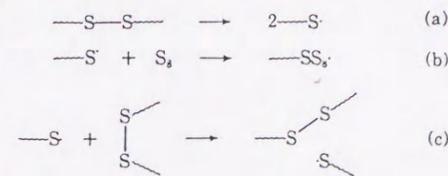
第3-21図 1.0mJ/pulse のレーザーパルスが30秒間繰り返して照射した後の $\Delta T/T$ の時間変化、ならびに、これによって遅い緩和の緩和時間が短くなった後、時間をおいて5mJ/pulse の単発のレーザーパルスを照射した後の $\Delta T/T$ の時間変化

以上のようにレーザーパルスを繰り返して照射した場合、遅い緩和の緩和時間はレーザー光の照射光強度、照射時間、照射後の時間経過に依存する。この現象は、例えば一つの考え方として、電荷移動錯体の存在を仮定して第3-22図のようなモデルを用いて説明することができる。

まず、レーザーパルスを繰り返して照射することによって、鎖状高分子が生成される(a)。この状態でレーザー照射を止め、八員環に緩和した場合(c)は、レーザー照射前と同じ状態になる。ところが、高分子生成後も繰り返して照射すると、鎖間でS-S結合のスイッチングを行いながら、鎖のもつれが解消され、鎖が整然と並ぶ(d)。もつれが解消される度合は、照射光強度、照射時間に依っている。レーザー照射を止め、電荷移動錯体へ緩和するとき、もつれが解消された場合は、電荷移動錯体(●)同士の距離が近くなる(e)。その結果、電荷移動錯体間の相互作用がより有効に働き、速やかに八員環へと緩和するようになる。緩和後(f)、八員環、電荷移動錯体の数はレーザー照射前(c)と同じになるが、電荷移動錯体は、整然と並んだ鎖の跡に残る。この状態で再度レーザーを照射し、電荷移動錯体を生成した場合、鎖の跡に生成したものについては、(e)から(f)への緩和と同様、速やかに八員環へと緩和する。時間の経過に伴って緩和時間が元に戻るの、拡散によって電荷移動錯体の配置が繰り返して照射前の配置(b)に戻るためと考えられる。

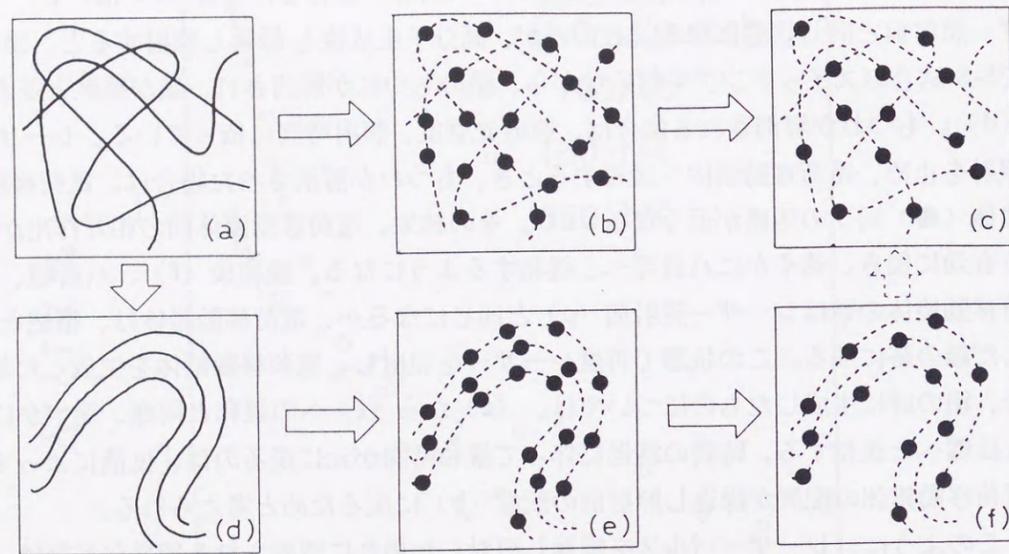
このように、レーザーパルスを繰り返して照射した場合に観測される特異な振舞は、①液体イオウにおける高分子が、鎖間のイオウ原子間で結合をスイッチ²させ、高分子のもつれを緩和することが可能な量子論的な高分子であること、②遅い緩和すなわち電荷移動錯体から八員環分子への緩和が、電荷移動錯体同士の近接相互作用によって起こっていること、の可能性を考察することができる点で注目すべき現象である。

² 液体の高分子イオウがボンドスイッチする可能性については、Eisenbergらによって、応力緩和や粘性の測定結果から既に指摘されている[55,56]。応力緩和の測定結果は、高分子のミクロブラウン運動による単純な応力緩和機構(α 機構、WLF式に従う)以外に、下の図に示すような結合交換(bond interchange)による応力緩和機構(χ 緩和機構、Arrhenius型で温度変化)があることを示唆している。このように量子論的高分子の性質を示すことが、電子と直接関わる物性の測定結果からは指摘されず、力学的な測定の結果から指摘されていたことは興味深い。尚、高分子における応力緩和に関する詳しい説明は、文献[57]等を参考にされたい。



□ ボンドスイッチの可能性. [56] Eisenbergらは上記の反応のうち、(c)の反応が起こっている可能性があることを示唆している。

る。

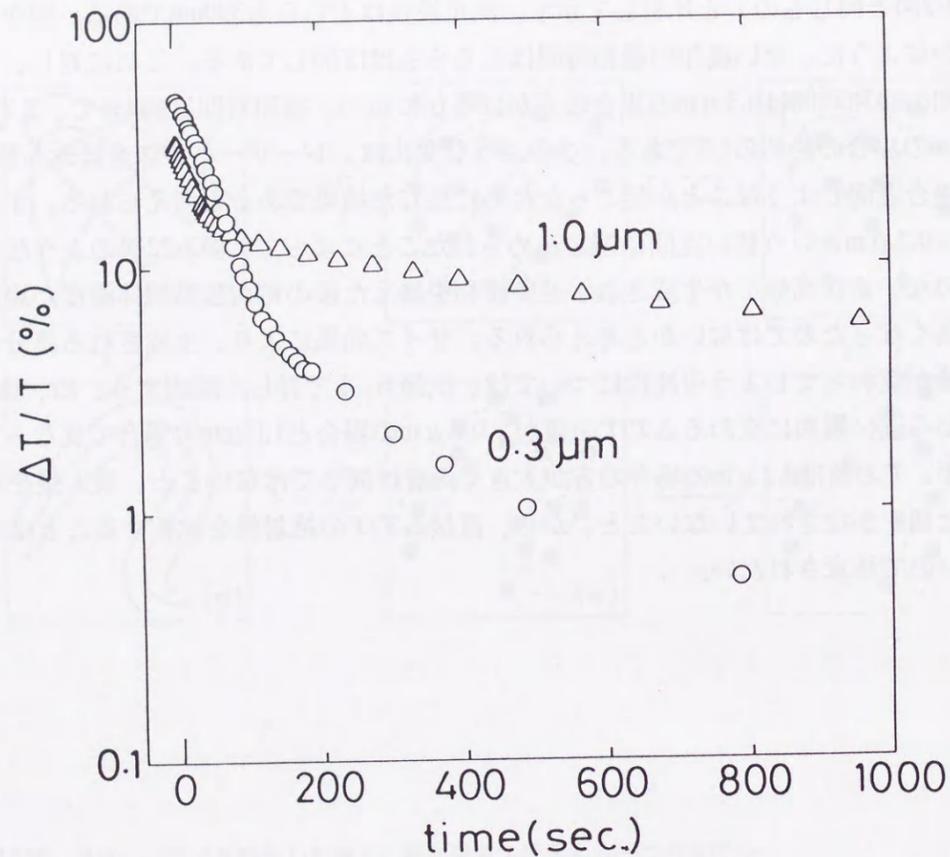


第3-22図 繰返しパルスを照射した場合の緩和現象を説明する一つのモデル。

- (a) シングルパルスまたは繰返し回数の少ない繰返しパルスを照射し、鎖状高分子が生成した状態
- (b) (a)の鎖状高分子が緩和した後、●は残った電荷移動錯体を表す。
- (c) (b)からさらに緩和した後。
- (d) 繰返しパルスを長時間照射し、鎖状高分子のもつれが解消された状態。
- (e) (d)の鎖状高分子が緩和した後。
- (f) (e)からさらに緩和した後。

3.3.2 サイズ効果

第3-23図に、試料厚み $0.3\mu\text{m}$ の液体イオウに 10mJ/pulse 以上のレーザーパルスを単発で照射した後の $\Delta T/T$ の時間変化を、 $1.0\mu\text{m}$ の液体イオウに照射した場合(第3-2図と同じもの)と比較して示す。測定波長はどちらも 390nm である。図から明らかのように、速い緩和の緩和時間はどちらもほぼ同じである。これに対し、遅い緩和の緩和時間は $0.3\mu\text{m}$ の場合の方がはるかに短い。緩和時間は約8分で、これは $1.0\mu\text{m}$ の場合の約40の1/5である。このような変化は、レーザーパルスを繰返し照射した場合と同じようなことが起こったために生じた結果であると考えられる。すなわち、 $0.3\mu\text{m}$ という狭い空間に閉じ込められたことによって、第3-22図のようなもつれのない鎖状高分子が生成され、速い緩和を終えた後の電荷移動錯体濃度が局所的に高くなったのではないかと考えられる。サイズ効果により、生成される高分子の構造が変わってしまう可能性については、次節3.4で詳しく議論する。尚、速い緩和から遅い緩和に変わる $\Delta T/T$ の値が、 $0.3\mu\text{m}$ の場合と $1.0\mu\text{m}$ の場合で異なっているが、 T の値は $0.3\mu\text{m}$ の場合の方が大きく両者は同じではないこと、侵入長を考慮した補正がなされていないこと、から、直接 $\Delta T/T$ の絶対値を比較することはできないので注意されたい。

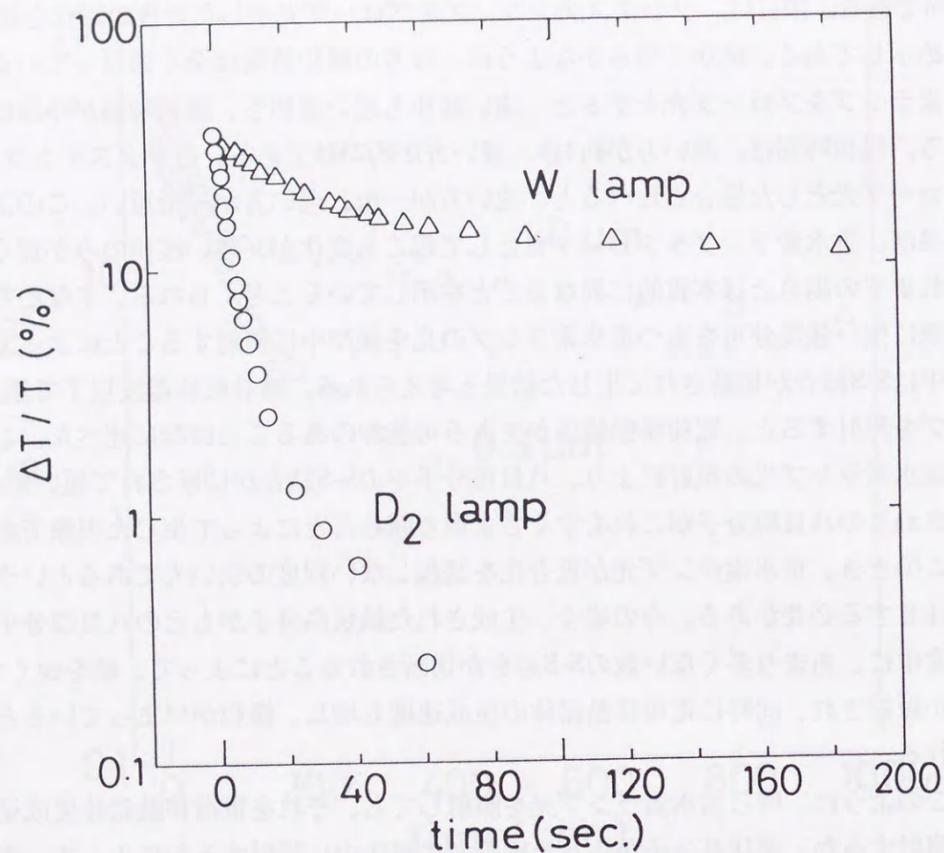


第3-23図 試料厚み0.3 μmの液体イオウに10mJ/pulse以上のレーザーパルスで照射した後のΔT/Tの時間変化。比較のため、1.0 μmの液体イオウに照射した場合(第3-2図の○と同じもの)も示した。測定波長は390nm。

3.3.3 緩和中における光照射による効果

第3-24図に、重水素ランプをプローブ光とし、10mJ/pulse以上のレーザーパルスで照射した後のΔT/Tの時間変化を示す。試料厚みは1.0 μm、測定波長は390nmである。図には、タングステンランプをプローブ光としたときの変化を比較のため示してある。図から明らかなように、両者の緩和時間は全く異なっている。重水素ランプをプローブ光とすると、速い緩和も遅い緩和も、緩和時間が格段に短くなる。緩和時間は、速い方が約4秒、遅い方が約23秒である。タングステンランプをプローブ光とした場合と比べると、速い方が一桁、遅い方が二桁短い。このような結果は、重水素ランプをプローブ光として起こる変化が、遅い緩和のみが短くなるこれまでの場合とは本質的に異なることを示していると考えられる。すなわち、紫外域に強い強度分布をもつ重水素ランプの光を緩和中に照射することによって、緩和中にS-S結合が切断されて生じた結果と考えられる。重合転移温度以下で重水素ランプを照射すると、電荷移動錯体ができる可能性のあることは既に述べた。これは、重水素ランプ光の照射により、八員環分子中のS-S結合が切断されて短い鎖ができ、まわりの八員環分子がこれをすぐさま取り囲むことによって生じた現象である。このとき、重水素ランプ光が重合化を誘起しない程度の弱い光であるということに注意する必要がある。今の場合、生成された鎖状高分子がもとの八員環分子に戻る途中に、あまり多くない数のS-S結合が切断されることによって、鎖を短くする時間が短縮され、同時に電荷移動錯体の生成速度も増し、緩和が早まっていると考えられる。

このように、同じ重水素ランプ光を照射しても、それを電荷移動錯体生成途上時に照射するか、鎖状高分子から八員環分子に緩和中に照射するかによって、透過率を上げるか、下げるかの効果が全く逆になる。今の場合に観測される現象は、反応中で観測される、一種の光劣化現象 (photobleaching) であると考えられる。



第3-24図 重水素ランプをプローブ光とし、10mJ/pulse以上のレーザーパルスで照射した後の $\Delta T/T$ の時間変化。試料厚みは1.0 μm 、測定波長は390nm。図には、タングステンランプをプローブ光としたときの変化(第3-2図の○、第3-19図の△と同じもの)を比較のため示してある。横軸のスケールが第3-23図と異なるので注意されたい。

3.4 巨大高分子の生成

3.4.1 高輝度パルス照射した際に肉眼で観測される巨視的現象

これまでは比較的弱い強度のレーザーパルスを用いて、液体イオウに対する光の効果調べてきた。ここでは、強いレーザーパルス照射し、LP電子を高密度で励起することによって、液体イオウに対して、光特有の効果が生じないか調べた結果を示す。

写真3-1に130℃、試料厚み1 μm の液体イオウに20-35mJ/pulseの高輝度のレーザーパルス照射した直後の様子を示す。写真中央のガラス部分がセルである。この中の透明な円の部分の直径は1cmであり、この様子は肉眼で観察することができる。三角形の内側がレーザー光を照射した部分である。レーザー照射によって、液体イオウには、筋のようなものができて白く濁る変化と、虹色を呈する変化が観測される。レーザー光の強度や照射時間にもよるが、この虹色は長い場合で数分残る。また、単発のレーザーパルス照射した場合でも同じ変化が観測される。ただし、単発のレーザーパルス照射の場合には、繰返し照射し続けた場合と比べると変化が小さく、消失時間も速い。単発のレーザーパルス照射で重合化する10-20mJ/pulseのレーザーパルスや、0.1-1.0mJ/pulse弱い強度の繰返しレーザーパルスではこのような変化は観測されなかった。また、試料温度を上げていくと、虹色が消失するまでの時間は短くなり、 T_p を境に虹色の変化が観測されなくなる。白濁する変化は重合転移温度以上でも観測される。

レーザー光の当たる部分を三角形にしたのは、もし、この現象が熱的な原因で起こったのであれば、レーザー照射中または照射後、熱伝導によって三角形の境界部分にぼやけが生じると考えたからである。我々の観測結果では、境界は照射中も照射後もはっきりと残っていた。消失するときも、境界部分のぼやけは生じず、三角形内が急速に透明になった。

試料厚みを7 μm にして、 T_p 以下で20-35mJ/pのレーザーパルス照射した場合は、このような現象は観測されない。観測されたのは透明から黄色への変化である。一般に重合転移により、黄色から赤色への変化が観測されることが知られているが、この場合7 μm と、試料が薄い状態にあるので、温度変化させて色の変化を観察すると、 T_p 以下では透明であり、 T_p 以上に温度を上げると黄色になる。従って、レーザー光照射によるこのような色の変化は、鎖状高分子の生成を示すものと考えられる。レーザー光照射後黄色くなった部分は、 T_p 以下の130℃で数分残る。試料温度を上げていくと、着色した黄色が消失するまでの時間は短くなる。 T_p 以上に温度を上げると、試料の色は黄色に変わるが、レーザー照射によるそれ以上

の変化は観測されなかった。また、レーザー照射を止め、黄色から元の透明に戻る
とき、試料厚みが $1\mu\text{m}$ の場合と異なり、三角形の境界は外へ広がり、着色部分の拡
散が観測された。

このように、透明で均質な液体イオウが、レーザー光照射によって白濁し、虹色
を呈するという通常温度を上げ下げしただけでは観測されない現象は、試料厚さが
薄いことによって生じた現象であるといえることができる。

3.4.2 He-Neレーザーを用いて観測される光散乱現象

試料が白濁するという現象は、ある種の光散乱が起こったことを示唆する。ま
た、虹色を呈するという現象に着目すれば、可視領域(400~800nm)の光の吸収や
発光、光の散乱、回折¹、干渉が起こった可能性が考えられる。我々は、光散乱が生
じた可能性を調べるため、He-Neレーザーを用い、その透過光をスクリーンに映し、
強いレーザー光を照射することによって、試料を透過したHe-Neレーザー光にどのよ
うな変化が現れるかを観察した。その結果、白濁ができるような強いパルスレー
ザーを照射すると、He-Neレーザー光が散乱され、スクリーンの像が、霧状の細かな
点が大きく広がったパターンに変化するのを観測することができた。このような変
化は、試料のなかでマクロな散乱体が生成し、これによってHe-Neレーザー光が散乱
された結果生じたと考えられる。特に、細かな点が広がったような散乱パターン
は、ラウエ斑点と見立てることもでき、マクロな散乱体が回折格子のように規則正
しく並んで、ある種の秩序を形成した可能性もある²。レーザー光の照射を止めた後
も、この散乱パターンは残るが、数秒経つと、一瞬明るさが変わり、散乱パターン
もいくらか変わるとい現象が起こる。この変化は、マクロな散乱体の凝集状態に
何かしらの変化が起こったことを示唆する。散乱パターンは時間の経過に伴い消え
ていく。消失までの時間は長い場合で数分程度である。

3.4.3 顕微鏡観察の結果

写真3-2は、厚さ $0.3\mu\text{m}$ の液体イオウに高輝度のレーザーパルス照射した後の

¹ 光の回折は、散乱体が規則正しく配列した場合に起こる光散乱の結果であるので、広い意味では
光散乱に含まれる。

² このようなパターンは、レーザー光をすりガラスを通してスクリーンに当てて見たときや、紙面な
どの粗面をレーザーで証明して、反射した光をスクリーンに映し出したときにも観測され、スペckルパ
ターンと呼ばれる[59]。これは粗面の各点で散乱された光がランダムな位相関係をもって干渉するために生
じる。従って、細かな斑点が必ずしも散乱体の規則的配列を反映したものであるとはいえない。本当に
規則的配列があるのかどうかを判断するには、より詳細にこのパターンを調べる必要がある。

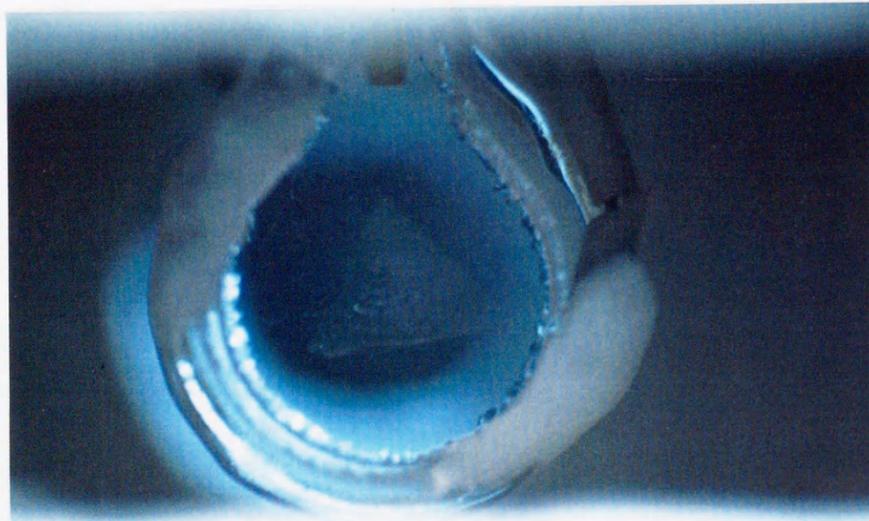
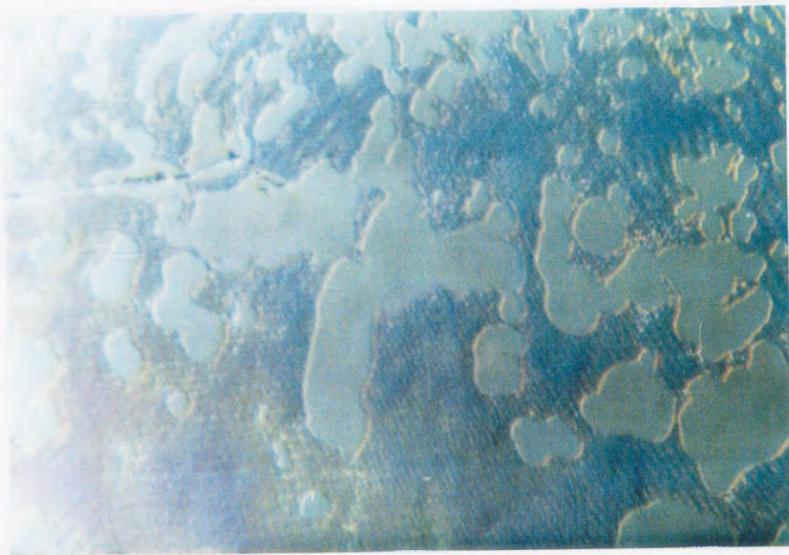
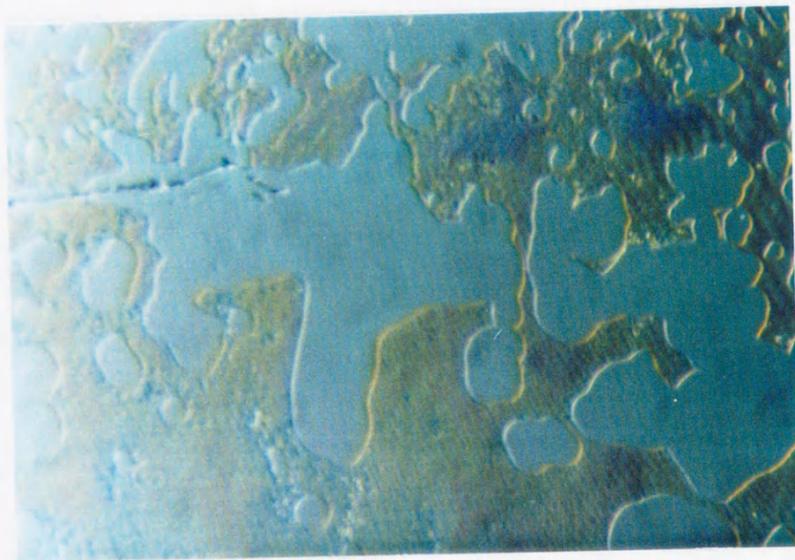


写真3-1 試料温度 130°C で 30mJ/pulse のレーザーを照射した後の変化。

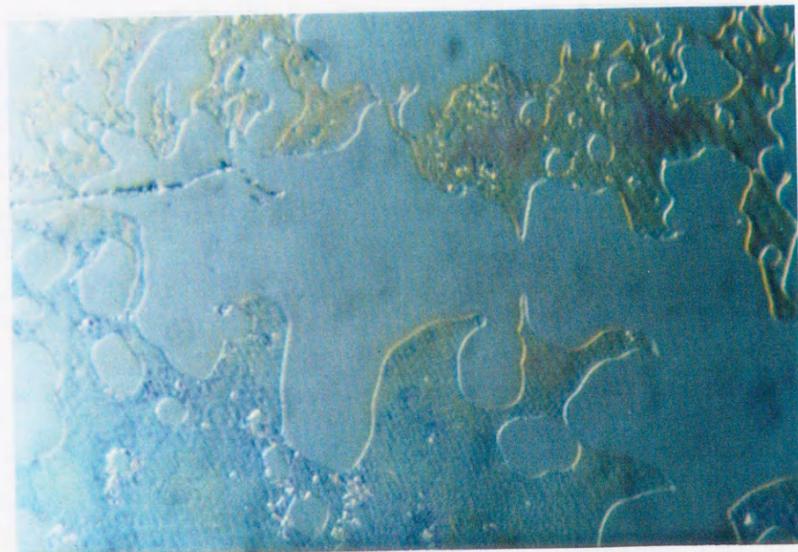


100 μ m

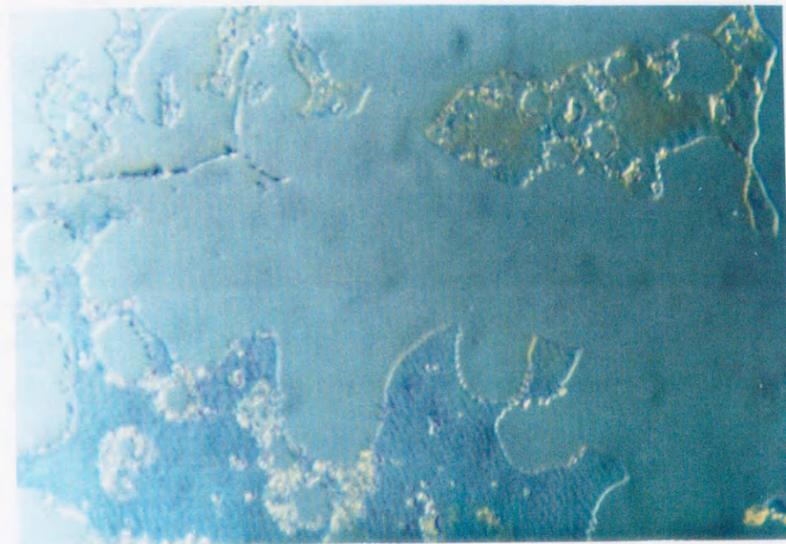
(a)



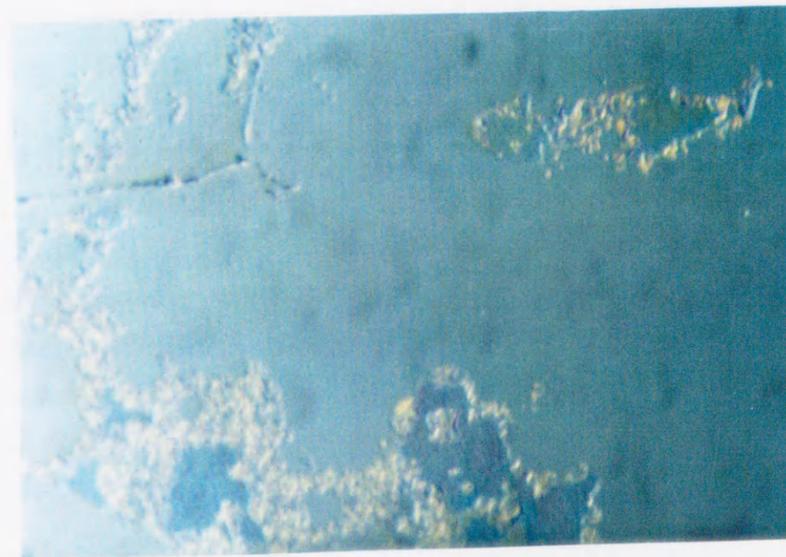
(b)



(c)



(d)



(e)

写真3-2 30mJ/pulseのレーザーパルスを繰返し照射した後の試料の変化を顕微鏡で観察した結果。拡大率は7.7倍。(a)(b)(c)(d)(e)の順に撮影した。(a)は約10秒後、(e)は20秒後ぐらいである。

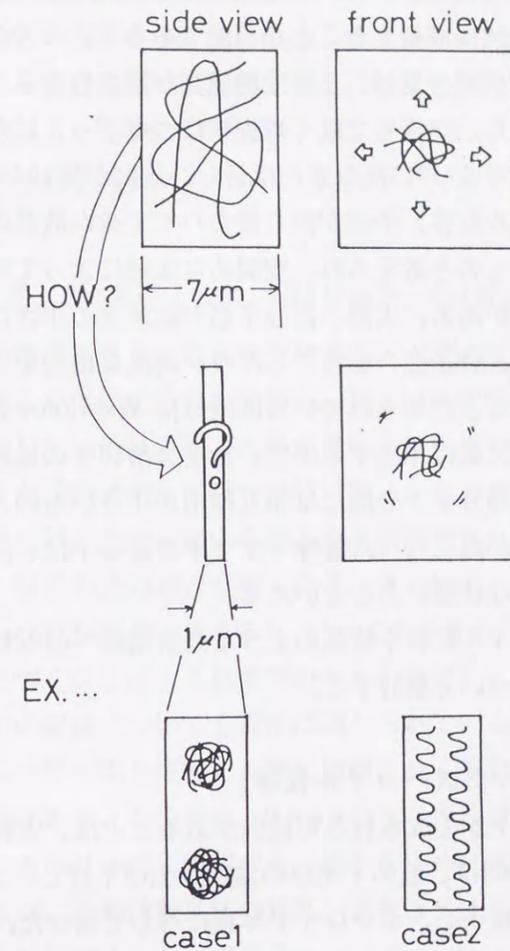
様子を実顕微鏡で観察した結果である。照明にはレフランプ（フラッド：カラー写真撮影用）を用いた。照明光は試料を通してカメラに入る方向に向けた。拡大率は77倍である。(a)(b)(c)(d)(e)順に撮影した。(a)は約10秒後、(c)は20秒後ぐらいである。写真に写っている部分には全てレーザー光が当たっているが、ここには、繊維状のパターンのある不均質な部分と、均質な部分が存在する。均質な部分はレーザー照射されていない部分と同じく透明である。不均質な部分において観測される、規則正しく整列した繊維状のパターンの列の間隔はおよそ $10\mu\text{m}$ である。

不均質な部分は時間の経過に伴い、小さくなり、遂には元の均質な部分と同じ状態に戻る。不均質部分の緩和の仕方には二種類あって、そのまま消えて均一な部分と同じになる部分と、白い粒状のものに変化し、それから元の均一な部分に戻る部分がある（写真3(c)(d)(e)参照）。温度変化させて、不均一部分の緩和の様子を観察を行うと、均一な部分と同じになるまでの時間は短くなるが、白い粒状のものが完全に消滅するまでの時間は大きく温度変化しない。不均質な部分は色付いているが、この部分の色は時間の経過に伴って変化する。必ずしも全ての領域で当てはまっているとは言えないが、大雑把にみると赤→黄→青の順に変化している。肉眼で観察した際に、白濁したり、虹色に見えたりしたのは、この不均質部分が生成されたためであるといえる。

写真撮影の際、適正露出になるようシャッタースピードが自動的に調整されるよう（いわゆる、シャッタースピード優先自動露出モード）にしておくと、撮影の際の露光時間によって被写体の明るさを判断することができる。レーザー照射後、時間を追って写真撮影を行うと、照射直後から約10秒後において撮影した場合、約4秒（この値は照明の仕方によって異なる）の露光時間を必要とするのに対し、10秒後以降のある時間を過ぎると、必要とする露光時間が1秒以下に急激に減少する。写真3-2(a)(b)(c)を比べてもわかるように、不均質部分の領域はこの時間内で急激な変化はない。透過光量が急激に増加する時間は、He-Neレーザーを用いた実験において、一瞬明るさが変わり、散乱パターンが変わる時間とほぼ一致する。透過光量の急激な増加は、He-Neレーザーを用いた実験結果とともに、マクロな散乱体で構成された構造に大きな変化が起こったことを示唆する重要な結果であると考えられる。

3.4.4 光散乱現象を生じさせているものは何か

このように試料が虹色づくという興味深い現象は、例えば、第3-25図のような構造変化が起こったと考えると、うまく説明することができる。まず、高輝度のレーザーパルス照射し、孤立電子対を高密度励起させることによって、八員環が一斉に開裂する。ここで生成した多量の八原子鎖は重合連鎖反応によってつながり、巨



第3-25図 20-35mJ/pulse のレーザーを照射した際に起こる変化についての一つの考え方。

- 7 μm セルを横から見た図（左最上部の図）：レーザー照射によって巨大高分子が生成される。
- セルを前から見た図（右最上部の図）：生成した巨大高分子は特に空間的束縛を受けず、拡散することができる。
- 1 μm セルを横から見た図1（左中央の図）：7 μm のセルのときに生成した巨大高分子は1 μm より大きい。そのため、これと同じものを1 μm の隙間のセル内に生成させるのは困難である。
- セルを横から見た図2（一番下の二つの図）1 μm の隙間に閉じ込めるため、構造転移が起こる。
- case 1：鎖が丸まって、コロイドができる。
- case 2：鎖が折り畳まれて、液晶のようなものができる。
- セルを前から見た図（右中央の図）：できたものは外に拡散することができない。

大高分子を形成する。セルの厚さが $7\mu\text{m}$ のときは、特に空間的な束縛を受けることなく巨大高分子が三次元的に成長することが可能であるが、セルの厚さが $1\mu\text{m}$ にまで薄くなると、空間的な束縛を受け、三次元的成長が阻まれるようになる。このため、充填率の低い、二面角が同符号で続く螺旋状につながった鎖から、充填率が高くなるよう、二面角の符号並び³に乱れまたは新しい規則が生じた鎖、例えば、コロイド（ヘリックス-コイル転移）や鎖が折り畳まれてできた液晶のように高次構造をもった状態に変化したものと考えられ、空間的な束縛によって誘起された一種の相転移が起こった可能性がある。実際、高分子鎖が溶解度の小さな溶媒中にあると、高分子鎖が凝縮して、分子会合を起こしたり、高次の構造をもった状態へと自己組織化する場合のあることが知られている[60][61]。Wicwiorowski と Touro [50]によれば、高分子鎖はルイス酸に相当するので、ルイス酸同士の組み合わせの高分子鎖同士、高分子鎖と八員環分子との間には相互作用が小さいものと考えられる。したがって、高分子鎖濃度が高くなった液体イオウ中の高分子は、溶解度の小さな溶媒中の高分子と同じような状態にあるといえる。

次に、ヘリックス-コイル転移や液晶のような高次構造への転移が起こった可能性がどの程度あるのかについて検討する。

コロイドの生成（ヘリックス-コイル転移）

液体イオウ中にコロイドが生成される可能性があることは、実験的にも示唆されている。Zanini and Tauc [62]は、液体イオウの温度を上げ下げし、この過程のHe-Neレーザー光の前方散乱の様子を、ポラロイド写真に写して調べた。その結果、 $1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇降温を行うと、重合転移温度近傍で、散乱パターンが急激に乱れるという現象を見出した。この乱れは昇降温の速度を上げると大きくなる。彼等は、この原因を、 $1\mu\text{m}$ オーダーのコロイドが生成したためであると考えている。Vezzoli[63]らも、液体イオウの温度を上げ下げする過程におけるHe-Neレーザーの散乱強度を調べ、 T_p 近傍でピークが現われる異常を見出し、レーザー光の波長程度の大きさのコロイド状の高分子鎖が生成している可能性があることを示唆している。

しかしながら、このようなコロイドが T_p 付近でできていたとしても、試料が虹色に見えたという例はない。では、なぜ、虹色に見えるようになったのか？ここでどのような場合に光散乱によって色づくか考えてみよう。

晴れた日の空が青く見えるのは、大気中の微粒子によって太陽光が散乱され、こ

³Semlen[57]によれば、+- (cis)から++ (trans)へ転移する際に必要となるエネルギーは 6kcal/mol ($=0.26\text{eV}$)である。

のとき波長の短い青の光が強く散乱されるためである。この種の散乱はレイリー散乱としてよく知られている。レイリー散乱は、散乱体が照射光の波長の $1/10$ 以下の大きさの微粒子である場合に生じる現象である。散乱強度 I は以下の式に従う。

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 N \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2}$$

ここで I_0 は入射光強度、 N は微粒子の数、 α は分極率、 θ は散乱角、 λ は波長、 r は散乱体から観測点までの距離である。散乱強度 I が微粒子の数 N に比例するので、 N が変わることによって我々が目にする色も変わる。我々は日常的に、太陽の色の変化としてこのことを体験している。昼間、太陽が黄色く見えるのは、青い光が散乱され、残りの黄色い光が透過光として我々の目に届くからである。これに対し、夕方、太陽が沈むときには、光が大気中を通過する距離が長くなり、 N が増えるので、透過光には長い波長の光の割合が多くなる。その結果、透過光の色が、だいたいから赤へと移り、夕日が真赤に見える⁴。コロイドを含んだ溶液がこのようなレイリー散乱によって色づくことは、これまでの多くの研究から示されており[64]、特にコロイドサイズと色の関係についても綿密に調べられている[64(b)]。したがって、液体イオウに強いレーザー光を照射した際に観測される現象も、この種の散乱によって生じた可能性がある。この場合、 $0.3\mu\text{m}$ のセル厚みは、コロイド粒子を10個程度並べることができるサイズに相当する。照射を止めた後、色づいた不均質領域の色が経時変化するが、これは散乱体の濃度、またはサイズが変化にしたことによって生じたものと説明することができる。

また、生成したコロイド粒子の大きさが、Taucらが指摘するような可視光の波長程度である可能性も考えられる。このときの散乱はミー散乱と呼ばれる。ミー散乱の振舞いを定性的に示すことはレイリー散乱のように簡単ではないが、このような大きいサイズのコロイドによっても、色の変化を生じる可能性があることが明らかにされている[65]。この場合、球にして $0.6\sim 1\mu\text{m}$ のサイズの一つのコロイド粒子が $0.3\mu\text{m}$ のセルの隙間に収まることになる。レーザー照射によって色づく原因がこの散乱によるものだとすれば、照射をやめた後に生じる色の変化は、コロイド粒子の緩和や（場合によっては一時的な自発的成長も）を表わしていると考えられる。また、このような大きいコロイドを狭い空間に閉じ込めた場合、セル表面との吸着効果が新たに生じる可能性がある。したがって、場所による吸着の違いによってある

⁴夕焼け雲は、この赤い光が雲に照り映えた結果生じたものである。

種のプリズムができて虹色を呈したことも考えられる。

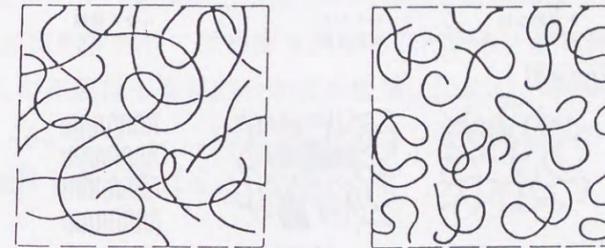
以上のように、コロイドが生成されると、虹色を呈する可能性があることがわかった。Taucらが虹色を観測できなかったのは、彼等の観測したコロイドが萌芽的なもので、液体イオウ中で支配的な存在でなかったためであると考えられる。そして、このようにコロイド粒子が低濃度の状態から支配的になるまでの変化は、相転移的に一気に起こったと考えられる。

我々は、既に、虹色を呈する現象が試料のサイズ効果によって誘起された現象であることを確認した。高分子物理学者として名高いde Gennesは、このように試料の受ける束縛状態の違いによって高分子鎖の振舞いが異なる可能性があることを指摘している[24]。de Gennesによれば、濃厚な高分子（熔融高分子）が三次元状態にあるときは、高分子は互いに絡み合い、理想鎖として振舞う。ところが、二次元的になると、それぞれの鎖が互いに分離した状態になると予想している（第3-26図参照）。二次元熔融高分子中における高分子の振舞いを示した実験、計算機実験はこれまで行われたことがないため、このことはまだ予想の段階に留まっている。しかしながら、もし、ここで観察されたものがコロイドの生成を示したものであるならば、de Gennesが理論的に示した予想を実験的に初めて示したことになる⁵。

高分子鎖による高次構造の形成

虹色に見える現象のいま一つの解釈として、 $1\mu\text{m}$ 間隔程度の回折格子に相当するような規則的に並んだ構造が作られ、これによって光の干渉が起こったことが考えられる。コロイドが生成されているかいないかに関わらず、このような高分子鎖が高次構造を形成した可能性は十分にある。第3-27図に、高分子鎖がつくる高次構造の例を示す[66]。このうち、虹色を呈する可能性の最も高い構造の一つは液晶である。Petschek[67]も、理論的見地から、高分子が動きにくくなった場合には液晶への転移が起こる可能性があることを示唆している。我々は偏光板（フィルム偏光板POLAROID社製HN38）を用い、不均質部分で偏光の振動方向が変わらないかを調べた。その結果、偏光の振動方向を変えるような変化は観測されなかった。このことは、不均質部分が液晶のように光学的異方性をもった構造をもたないことを示唆する。しかしながら、レーザー光照射を止めた後に観測される透過光、散乱光の急激

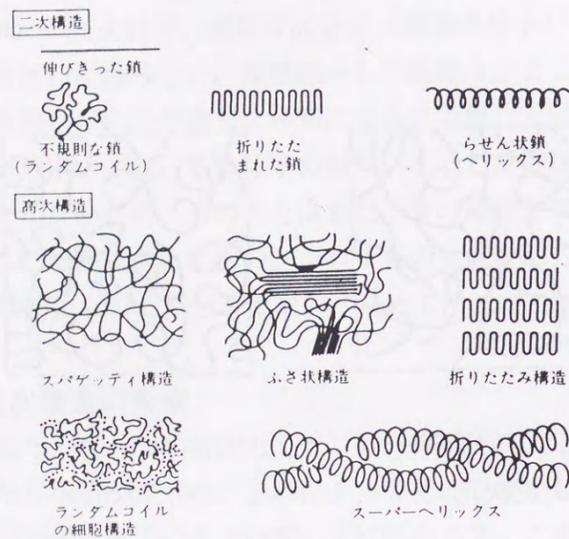
⁵ de Gennesの考察によれば、鎖が互いに分離した状態になるための条件は“濃厚な高分子と二次元性”である。この実験においては、これらの条件がそれぞれ、“レーザー光強度と試料厚み”によって制御されているという特徴をもつ。今後、セルの厚み、レーザー光強度の二つのパラメータを変えた測定を詳細に行うことにより、セル厚みがどのくらいのときに二次元的束縛を受けるのか、また、そのためにはレーザー光強度を上げてどのくらいの高分子を生成する必要があるのか、など、熔融高分子の振舞いと次元性との関係を明らかにしていくことができると期待される。



三次元

二次元

第3-26図 熔融高分子と次元性[24].



第3-27図 高分子の高次構造

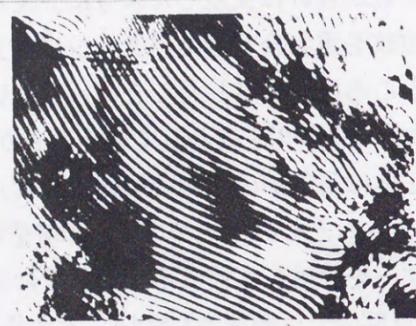
な変化が示すように、高次構造を形成している可能性はまだ残っており、今後、He-Neレーザーを用いた光散乱の実験を微細に行っていくことにより、何か新しい手がかりが掴めるのではないかとと思われる。

最後に、不均質部分の縞状のパターンについて考察する^{6p}。このパターンは部分的に見ると、繊維状に直線が互いに交差したように見えるが、全体としてみると、散在する同心円をもつ波紋を重ね合わせたパターンにも見える。このパターンが何を表わすのかは、今のところはっきりしたことはいえないが、一つの有力な可能性として、何かしらのホログラム^[69]を表わしていることが考えられる⁷。ホログラムであった場合、実像の正体は電気炉の内側の物体像やセルの表面などが考えられる。第3-29図に、ホログラムとその再生像の例^[69(a)]を示す。図中のホログラムは、液体イオウにレーザーを照射した後に不均質部分に現われる縞とよく似ている⁸。このような縞は均質部分では観測されないことから、これがもしホログラムであったならば、この現象は不均質部分が光を鋭敏に反応し、かつ、その記録性が高いことを示している。従って、このように生成した不均質部分がさらに何か興味深い性質を示す可能性も考えられる。

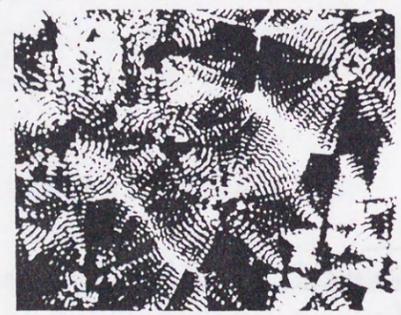
⁶もし、不均質領域が複屈折性を示していれば、この縞を、第3-28図^[68]のように、液晶や球晶で観測される縞と考えることもできた。

⁷ホログラム以外にも、リーゼガング現象^[2(a),64(b)]のように、コロイドとコロイドでないものとの相互作用の結果生じた可能性がある。

⁸レーザー照射後に現われるパターンはフラクタル的である。すなわち、写真3-1に見られるような肉眼で観測することのできるパターンと、顕微鏡で観測しなければ見ることのできないパターンが存在する。このような現象は、ホログラフィーのように、肉眼レベルから顕微鏡レベルまでを干渉波として記録される場合を考えればうまく説明することができる。また、肉眼で観測できるパターンは照射するレーザー光の形を反映している。レーザー光の形を三角形にすると、変化した領域の境界近くでは相似な三角形が並んだ筋のようなものが見え、菱形にしても、同様に境界部近くで相似な図形が並んだようなパターンが観測される。しかしながら、照射領域の中心付近では相似形のパターンは観測されず、波紋状のパターンが観測される。このような変化も、入射レーザー光と、それが当たって反射した物体光の形がほぼ同じであることによって干渉しあって生じた現象であると考えると、うまく説明がつく。

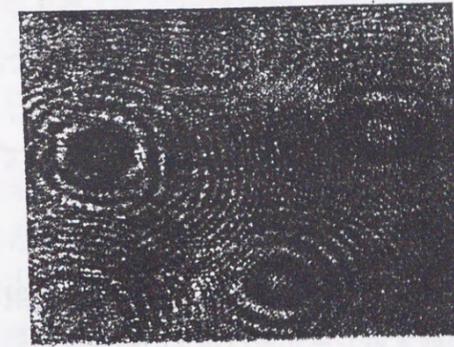


第3-28図 (a)ポリペプチド溶液のコレスティック液晶

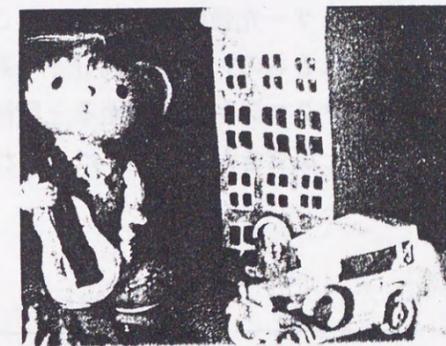


(小林恵之助氏提供)

第3-28図 (b)ポリエチレン球晶の偏光顕微鏡写真(クロスニコル下)



(a)



(b)

第3-29図 (a)ホログラム(b)ホログラムからの再生像 [69(a)]より転載(理化学研究所、中島俊典氏提供)

第4章 まとめ

以上のように、液体イオウの重合化のダイナミクスについて、過渡吸収スペクトル、緩和時間を調べることにより、

- (I)液体イオウがTp 以下でもレーザー光を照射することによって重合化すること
- (II)Tp 以下で生成した鎖状高分子が元の八員環に戻るとき、いったん電荷移動錯体と考えると都合のよいような長寿命生成物が生成されてもとの八員環に戻る

が明らかになった。また、繰返し照射や高輝度レーザー光照射をした場合に生ずる新たな現象を見出した。照射するレーザーパルスの強度を微弱な0.05mJ/pulse から強力な30mJ/pulse まで変えて測定した結果、レーザー光強度による試料の変化の違いも明らかになった。すなわち、レーザー光強度を変化させることにより、八員環分子から、電荷移動錯体（と考えられるもの）→鎖状高分子→高次構造を持った巨大高分子へと、ミクロスケールからマクロスケールに至る三段階の構造転移が起こっている可能性があることを示すことができた。表4-1 に、これらをまとめたものを示す。

レーザー光強度	< 0.07mJ/pulse	0.07~10mJ/pulse	10~20mJ/pulse	> 20mJ/pulse
シングルパルス	電荷移動錯体		鎖状高分子	高次構造をもつ 巨大高分子（空間的束縛）
繰返しパルス	電荷移動錯体	鎖状高分子		

表4-1 Tp以下の液体イオウで観測される構造変化のレーザー光強度依存性
(ここでは、長寿命生成物が電荷移動錯体であるとしている)

今後は、レーザー光の波長を変えて光誘起重合化が起こるかどうかを調べ、この変化が本当にLP電子の励起によって起こっているものであるかどうかを確かめる必要がある。また、仮にLP電子の励起によって起こっていたとしても、その後どうなるのかという問題が数多く残っている。八員環分子は本当に開裂するのか、それともSteudelの説くようなメカニズム（付録B）で開裂しないのか。開裂したとすれば、どのようなメカニズムで開裂するのか、少ないエネルギーでS-S結合を切断するようなからくりがそこにはないだろうか。開裂後はどうなるのか、電荷移動錯体は本当に形成されるのか。鎖状高分子から長寿命生成物までどのようにして緩和するのか。鎖状高分子が緩和するとき、なぜ、最終的には大多数八原子単位でまるまって八員環分子になることができるのか。

特に、今回は長寿命生成物を電荷移動錯体と考えることによって、液体イオウの重合転移をよく理解できることを示したが、この電荷移動錯体の実在性については、ラマン散乱やESR等、他の測定手段を用いて調べていく必要があると思われる。

謝辞

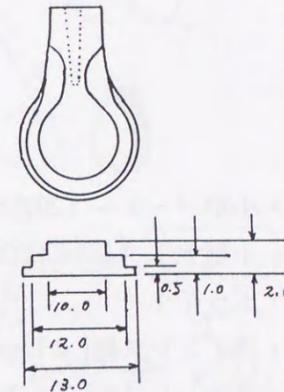
本論文は、著者が広島大学大学院生物圏科学研究科在籍中に田村研究室において行った研究をまとめたものである。

本論文をまとめるにあたり、終始有意義な議論をして戴き、また長年にわたって御指導戴きました田村剛三郎教授に心から感謝致します。理論的側面から適切な御教示を戴いた渡部三雄教授、星野公三教授、実験ならびに解析に関して貴重な助言を戴きました乾雅祝助教授、細川伸也助教授に深く感謝致します。広島に御見えになった折に貴重な議論をしてくださったマールブルク大学のヘンゼル教授、産業技術融合領域研究所、田中一宜教授に深く感謝致します。巨大高分子生成の問題に関し有益な助言を戴いた彦坂正道教授に深く感謝致します。論文作成にあたり御指導戴いた好村滋洋教授に深く感謝致します。写真撮影にあたっては、内海和彦教授、渡邊一雄教授、広島大学生物圏科学研究科根平研究室の前河正昭氏より御指導、御協力を戴きました。偏光顕微鏡を用いた観察にあたっては、於保正幸助教授、平山恭之博士の御指導、御協力を戴きました。日本分光の中村敏樹氏からは測光法に関する貴重な助言を、スペクトラフィジックスの中野貢一氏、三田成夫氏にはレーザー技術に関する貴重な助言を戴きました。田村研究室の久田誠司氏（現長崎県庁）には実験遂行上、多大な協力をして戴きました。最後になりましたが、田村研究室、渡部、星野研究室の皆様には、様々な事で御援助を戴きました。ここに感謝の意を表します。

付録A 石英ガラス製光学セルの作製法

緒言

このセルを作製するにあたって最も困難な点は、測定試料部を薄く（ $1\mu\text{m}$ 以下）、均一な厚みにすることである。我々は、薄く、均一な試料空間をつくるために、グラファイトの粉をスペーサーとして二枚の石英板の間にはさみ込み、これを特殊な治具で固定し、石英板の周囲をバーナーで溶着した。バーナーで溶着するとき、熱しすぎるとスペーサーのグラファイトがなくなって石英板間の隙間が傾いたり、二枚の石英板が広い範囲でくっついて試料を入れ込む空間がなくなるという問題が生じる。さらに、石英細工の場合、結晶化（白い粉が石英ガラスに付着する現象としてよく知られる）という固有の問題があるため、これが進んだ場合、測定面を汚して光を透過させなくなる心配や、ひどい場合は結晶化したところに穴がでたり、ぼろぼろになって折れたり、剥がれたりする場合もある。我々は、石英板を第A-1図のような形にし、セル固定治具に工夫を加え、バーナーも極々小さいものを用いて、このことを回避した。石英板には、3段のステップがある。このようなステップをつくることにより、溶かす部分を外側の一部分だけにして、中心の測定試料部には炎の影響が及ばないようにした。また、石英板を杓文字型にし、 1mm 強の幅の溝をつくることによって、試料だめとなる石英管との接続が容易になった。



第A-1図 石英ガラス製光学セルの測定部の石英板の形

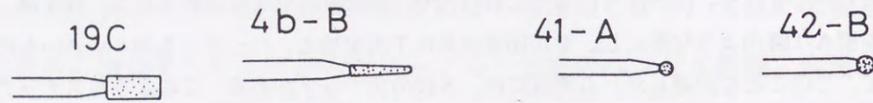
用意すべきもの

以下にセル作製に必要なものをあげる。参考のため、[]内に、我々が作製する際に用いた製品の型番を記す。

- <材料>
- ・水無し石英板 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 2$ [大興製作所]
 - ・高純度グラファイト（燃やして、かすの残らないもの）[ドイツ RINGDORFF-WERKE GMGH製 Spektralkohlen 商品番号256101/00 (I161547 シリーズ)]
 - ・グラフォイル

- ・アルミナ管 $\phi 8 \times \phi 5 \times 32$ [デグッサAL23]
- ・カオウール
- ・エレクトロンワックス[宗電子工業(株)]
- ・カナダバルサム[アメリカ BUEHLER THERMOPLASTIC CEMENT No.40-8100]

- <道具>
- ・アルミホイール
 - ・精密卓上旋盤 [アルト(株)ニューアルトYD2500]
 - ・リユーター [FORDAM (販売中止) または日本精密機械工作(株)ペンタイプグラインダーリユータースーパーフレックス]
 - ・ダイヤモンドポイント [松風]



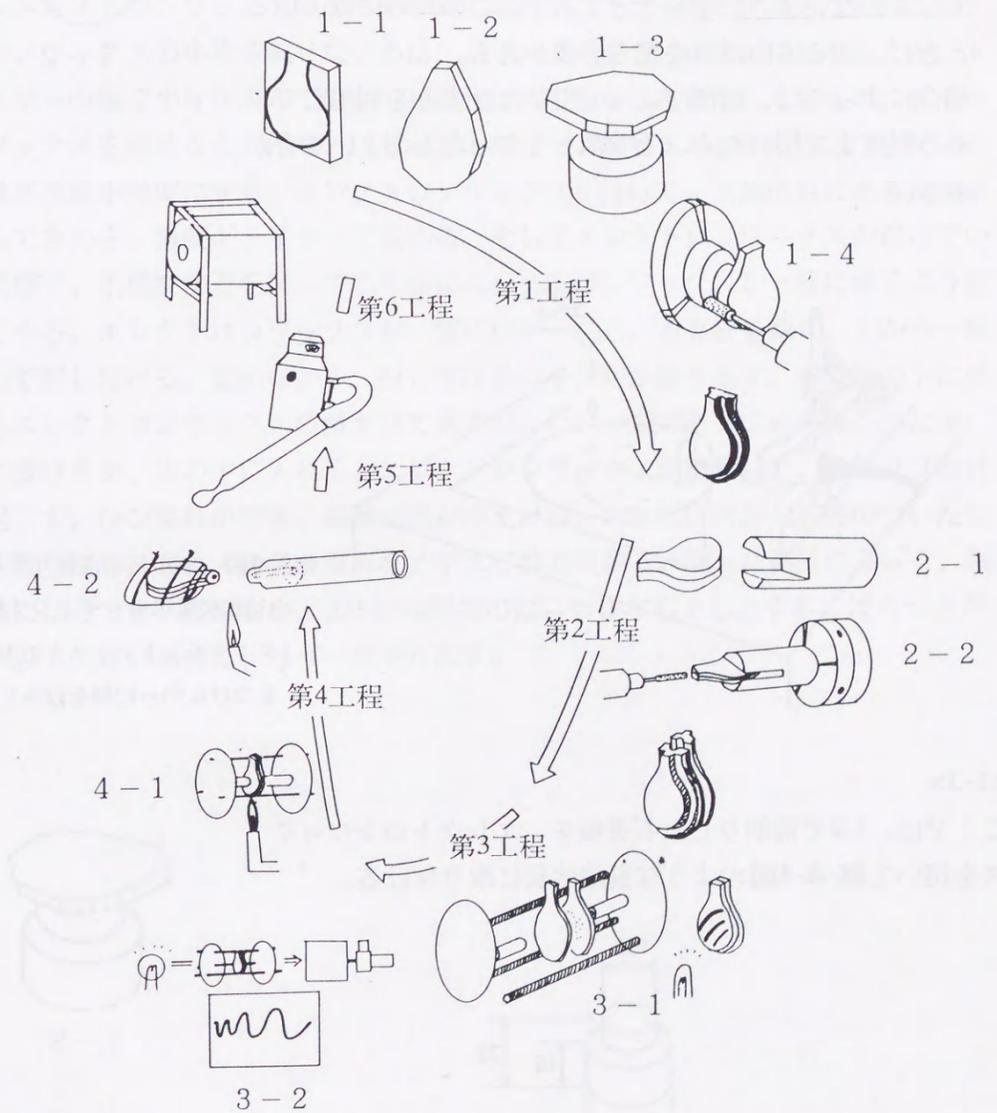
- ・ダイヤモンドディスク [松風62TD]



- ・小型バーナー (20番の溶接火口を使用) [田中製作所 田中式小型溶接器]
 - ・小型ナイフ [例えばOLFAやCOOPのアートナイフの刃の部分]
 - ・ドライヤー
 - ・ステンレス棒 [$\phi 13\text{mm} \times 150\text{mm}$]
 - ・ステンレス板 [ダイヤモンドアンビルの台]
 - ・ノギス、直定規 [15cm]
 - ・爪楊枝、竹串
 - ・ブローア
 - ・ホットプレート [IWAKI GRASS MODEL PC-35]
- <測定器>
- ・広帯域分光光度計 [日本分光 CT-25GD、260-2500nmまでの波長領域の測定が可能]
 - ・ヘリウムリークディテクター [ULVAC DLMS33]
- <治具>
- ・石英切削加工用 二種類
 - ・セル固定治具

セル作製方法概略

第A-2図に、セルの作製工程を示す。第1工程では、石英板を削って杓文字型にする。第2工程では、第1工程で作った杓文字型の石英板二枚を合わせて、整形し、同時に試料導入のための溝を作る。第3工程では、第2工程で作った石英板二枚の間にグラファイトの粉をまぶし、試料空間を作成し、この試料空間が動かないように固定する。第4工程では、溶着作業を行う。溶着が終わったら、洩れているところがないか、リークテストし (第5工程)、最後にグラファイトを電気炉で焼却する (第6工程)。以下に、各工程で行うことを詳しく述べる。



第A-2図 セルの作製工程

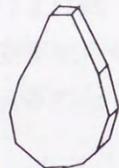
□第1工程：石英ガラスの切削加工（杓文字型にする）

<1-1,1-2>（ここで示す番号は、第A-2図で表記した番号に対応する）

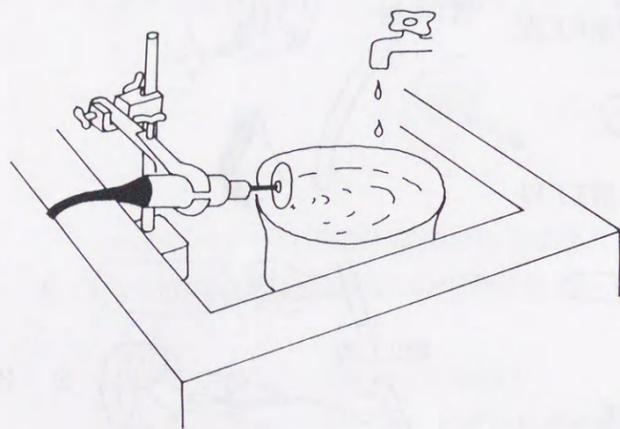
まず、1-1のように石英板の削るべきところにマジックで印をつけ、1-2のような形に荒削りをする。荒削りは、広大理学部ガラス工場にある大型ガラス切削機械を用いたり、第A-3図のようにセットして、松風の円盤型のダイヤモンドポイントを用いて行った。ここで気を付けなければならないことは、切りすぎたり、必要なところを欠けさせてしまわないようにすることである。このためには、切るときに、切る方向に気を配る必要がある。場合によっては、切削によって生じたひずみを利用して、ある程度まで切れたら、手で割ってやった方がよい場合がある。



1-1



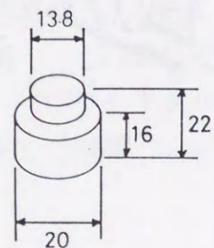
1-2



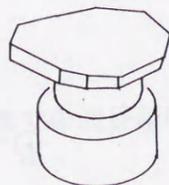
第A-3図 石英板を荒削りする際の切削装置のセッティング例
（ダイヤモンドディスクの刃に水をつけながら切削を行う）

<1-3>

ここでは、1-2で荒削りした石英板を、エレクトロニックスを用いて第A-4図のような真鍮治具に取り付ける。



第A-4図 真鍮治具1



1-3

ここで注意しなければならないことは、石英板と真鍮治具の間のエレクトロニックスを均一に盛らなくてはならないということである。エレクトロニックスの量が場所によって不均一であると、治具に対して石英板が傾き、1-4で石英板にステップをつけるときに、左右の厚さが違ってくるといふ不都合な事態を招く。

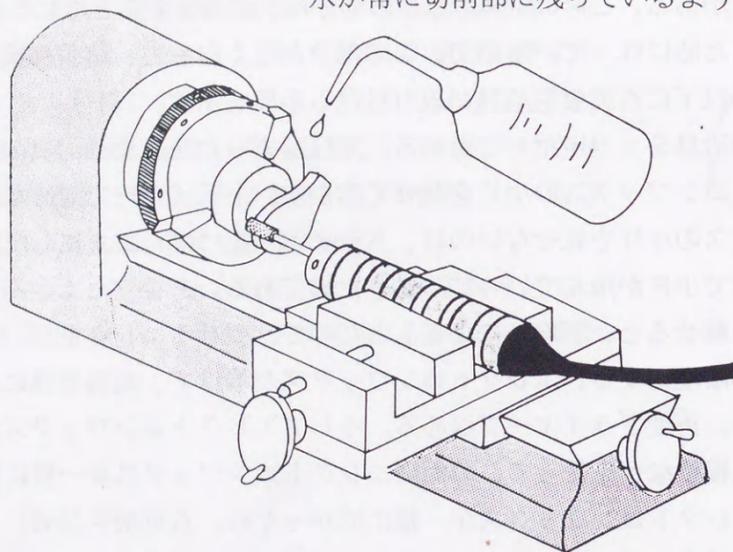
一番外側のステップの厚さは0.5mmと比較的薄いので、削りすぎるとその部分が欠ける可能性がある。この0.5mmの厚さの部分は、溶着をするときに、溶着が速く容易に行えるために作っているのだから、この部分がなくなると、溶着作業のときに支障をきたす。以下に石英板を治具に取り付ける手順を示す。

まず、真鍮治具をドライヤーで温める。充分温まった後、真鍮治具のφ13.8mmの面にエレクトロニックスの薄片を載せて溶かす。ドライヤーで温めながらエレクトロニックスの薄片を載せないのは、ドライヤーをつけたままにしておくと、ドライヤーの風で薄片が飛んでいってしまうためである。あまりたくさんエレクトロニックスを載せると、不均一になるもとなので、載せるエレクトロニックスの量は必要最小限度にする。エレクトロニックスが溶けて、真鍮治具にある程度馴染んできた後、再度ドライヤーで温める。そしてエレクトロニックスが溶けている状態で、爪楊枝などを使ってこの面にエレクトロニックスが一様に載るよう拡げてやる。エレクトロニックスが一様に拡がったら、石英板を載せ、上から一様な力で押し付ける。温めながら、押し付けるのを何回か繰り返す。石英板の下に見えるエレクトロニックスの量が目で見てほしい一様であることを確かめた後、水に漬けるか、氷の中に入れる。エレクトロニックスが固まって、一部ひび割れを起こす。ひび割れができ、真鍮治具が冷えたら、水または氷から石英のついた治具を取り出し、石英+治具の厚みをノギスで数カ所測る。測った箇所によって、測定値にばらつきが生じるが、±0.1mm程度のばらつきならよしとする。ばらつきがこれ以上大きい場合は、もう一度やり直す。

<1-4>

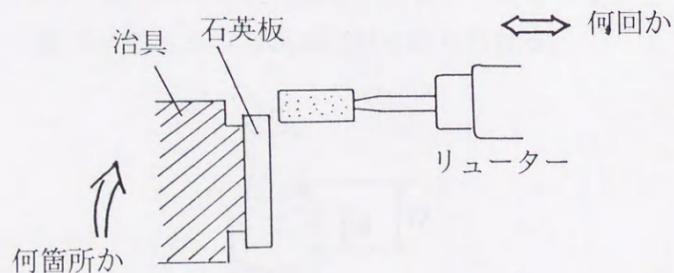
ここでは石英板を杓文字型に削る。切削加工するときの卓上旋盤、リユーター、石英板の配置を第A-5図に示す。リユーターを旋盤で固定し、石英板を付けた治具をチャックで掴む。リユーターの先にはダイヤモンドポイント(19C)を取り付け、これで石英板を削る。

水が常に切削部に残っているようにする



第A-5図 切削加工するときの旋盤、リユーター、石英板の配置

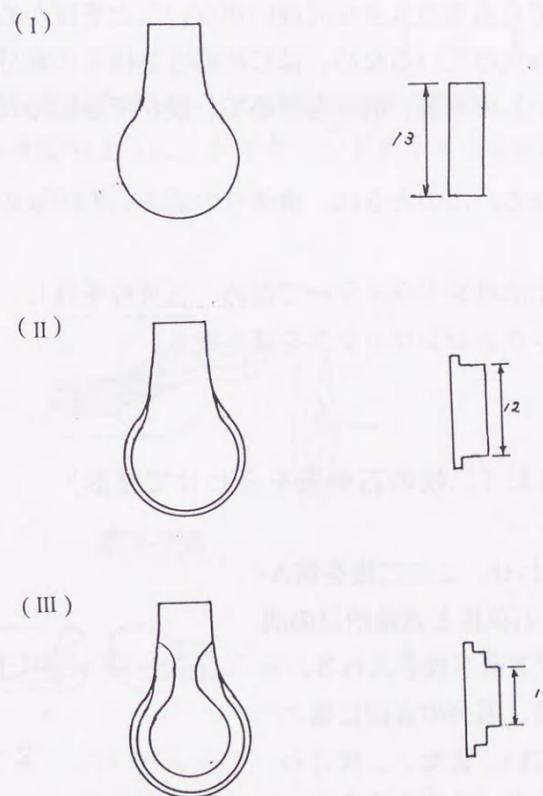
石英板を付けた治具をチャックで掴んだら、石英板が旋盤送りに対して傾いてセットされていないかを調べる。まず、石英板の端にリユーターの先のダイヤモンドポイントをあて、そのときの旋盤の横送りの目盛を読む。そしてダイヤモンドポイントを一度引いて、再度石英板の端にあて、横送りの目盛を読む。これを繰り返す、読み取った値にばらつきがないか、あるいは、ばらつきがあればどの程度なのかを調べる。この作業を石英板の他の部分についても、数箇所、同様にして行う。±0.1mm程度のばらつきならよしとする(第A-6図に図解)。



第A-6図 石英板が旋盤送りに対して傾いてセットされていないかの確認

次に、石英板についた余分なエレクトロンワックスを小型ナイフで削り落とす。折角くっつけた石英板と治具が外れてしまわないように気を付ける。この作業を怠ると、ダイヤモンドポイントにエレクトロンワックスがくっついて、ダイヤモンドポイントが目づまりをおこし、削れなくなる。

切削は、リユーターの先を自動で回して、チャックを手で回して行う(念のため、旋盤の電源は切っておく)。切削するときの手順としては、まず、全体を杓文字型に削り、その後、第一ステップ、第二ステップをつける。各段階で目標とする形を第A-7図に示す。



第A-7図 整形する石英板の各段階で目標とする形

全体を杓文字型にするとき、杓文字の下の3/4円部分は旋盤の送りを固定してチャックを手で回して形をつける。旋盤の送りを一度に進める大きさは、はじめは適当でよいが、3/4円部分全てにわたって連続的に削れるようになったら、0.05mmずつ進める。円の直径が目的の大きさより1mm大きいだけになったら、0.02mmずつ進める。3/4円部分より上の部分は、チャックの回しと旋盤の送りを連動させながら、杓文字状の滑らかな曲線形に仕上げる。杓文字の上の部分の横幅は4.5~5.0mm程度

にする。

石英板が杓文字型に削れたら、外側の第一ステップを作る。石英板の旋盤送りに対する傾きを調べたときと同様に、ダイヤモンドポイントを石英板の一端に軽く押しあて、横送りの目盛を再度読み取り、この値に1.5mmプラスした値のところに横送りを固定する（石英板が旋盤送りに対して幾らか傾いている場合には、ここより0.05~0.1mmマイナスの値のところに合わせる）。ステップが出来上がるまで、横送りは動かさず、旋盤の縦送りの部分を送っていくことで削っていく。旋盤の縦送りの値の初期値は、杓文字型完成時の縦送りの値とし、はじめは慎重に、0.01mmずつ送っていく。削れた跡が見えだしたら、一旦削るのを止め、直定規をあててみて、削り過ぎや削り不足、斜めに削れている等の大きな間違いがないことを確かめる（ダイヤモンドポイントの角が幾分欠けているため、はじめのうちはこの部分は削られないので注意する必要がある）。確認後、削りを進めて、段ができ始めたら、0.02mmずつ送っていく。

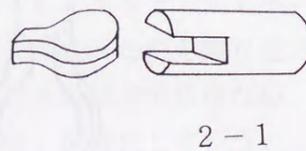
二段目のステップも同様にして作る。このときは、横送りの値を、石英板の端の値プラス1.0mmにする。

出来上がったら、石英板のついた治具をドライヤーで温め、石英板を外し、アルコールを染ませたキムワイプでエレクトロンワックスを拭き取る。

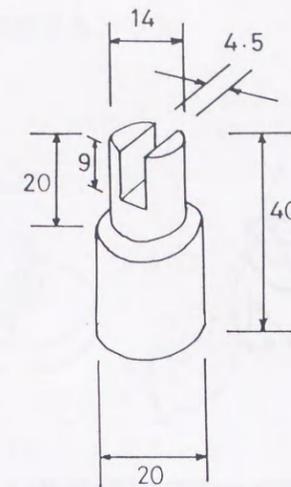
□第2工程：石英ガラスの切削加工（二枚の石英板を合わせて整形）

<2-1>

第1工程でできた石英板二枚を合わせ、この二枚を第A-8図のような真鍮治具で挟み込む。石英板と真鍮治具の間隙間には、厚さ0.2mmのステンレス箔二枚を入れる。石英板を真鍮治具に入れ込むときには、石英の表面に傷が付かないよう注意しなければならない。また、二枚合わせた石英板の中心が真鍮治具の中心と一致するようにセットしなければならない。



石英板を真鍮治具に入れたら、これをアルミホイルで包んで、ホットプレートの上において加熱し、治具を温める。治具の温度が充分上がったら、カナダバルサムの小片を石英板と真鍮治具の間に入れる。カナダバルサムが溶けて、石英板と真鍮治具の間をつなぐようになったら、水の中に入れ、石英板と治具が一緒になったものを冷却する。

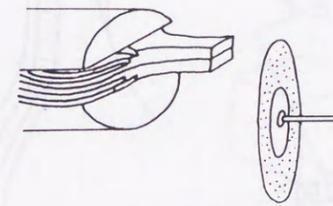


第A-8図 真鍮治具2

<2-2>

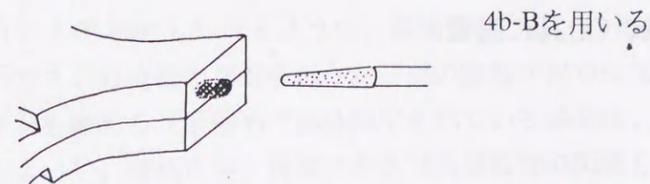
2-1で石英板をセットした治具を旋盤で掴み、石英板の整形を行う。

①第A-9図のように、ダイヤモンドディスクを用いて、石英板の石英管との接合部の面出しをする。



第A-9図

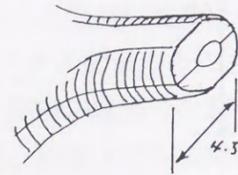
②第A-10図のように、ダイヤモンドポイントで杓文字型石英板の中心に穴を開ける。



第A-10図

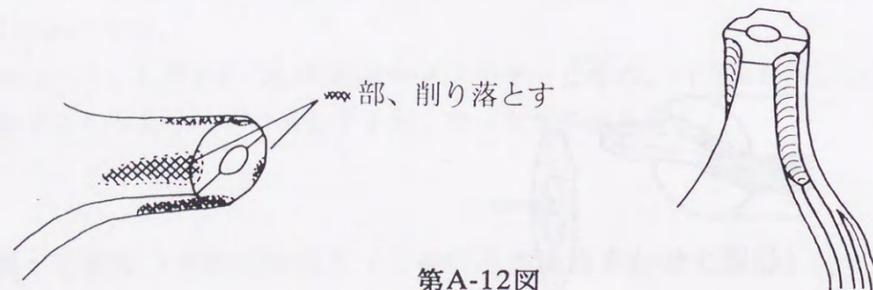
③第A-11図のように、ダイヤモンドポイントで杓文字型石英板上部を円柱状に、旋盤を手で回して削る。低速なら自動でもよい。長い方の直径が4.5mmになるまで削

る。19C,42-B を用いる



第A-11図

④③で削った部分とその下の部分が滑らかにつながるよう、削る。
⑤杓文字型石英板上部の溶着部を薄くして溶着しやすくするため、第A-12図のように削る。



第A-12図

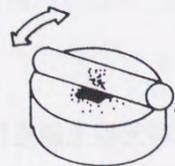
41-A を用いる

⑥治具を旋盤から外して、片手に治具を、片手にリューターを持ち、少々水をつけながら、⑤で削り切れなかった、杓文字型石英板上部と3/4円の間の部分が薄く（1mmぐらい）なるように削る。

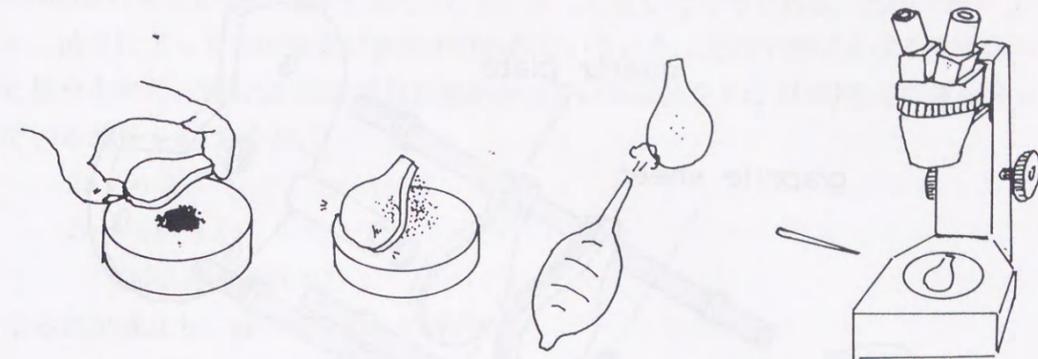
□第3工程：試料空間作成（治具に固定）

<3-1>

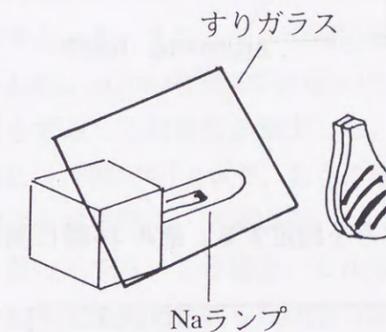
グラファイトを擦り潰す。



石英板にグラファイトを一様に載せる。

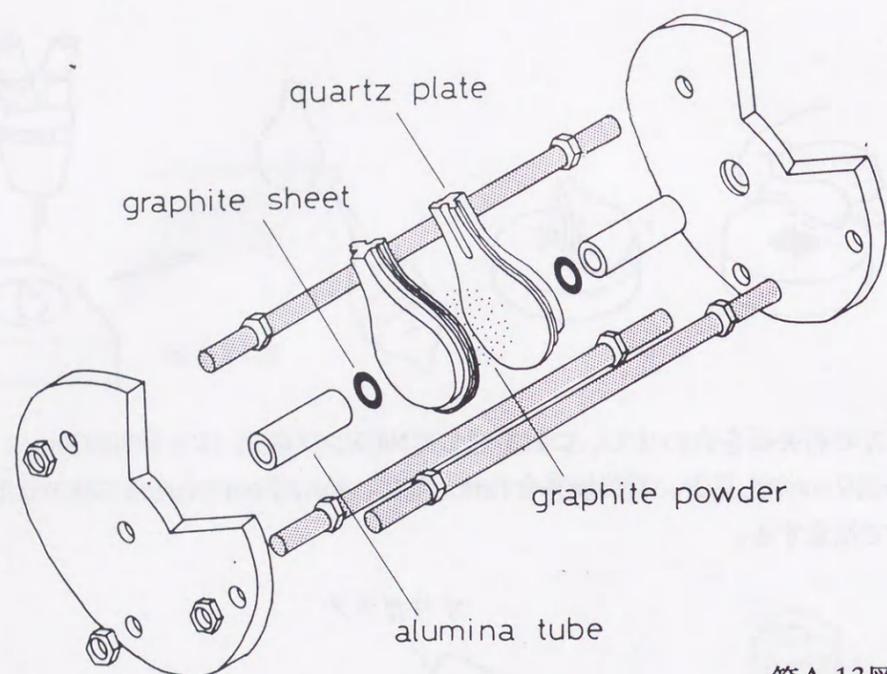


もう片方の石英板を合わせて、これを通してNaランプの光 ($D_1=589.593\text{nm}$, $D_2=588.997\text{nm}$) を見る。石英板を合わせる際に、持つ手の押え具合で縞の状態が変わるので注意する。



<3-2>

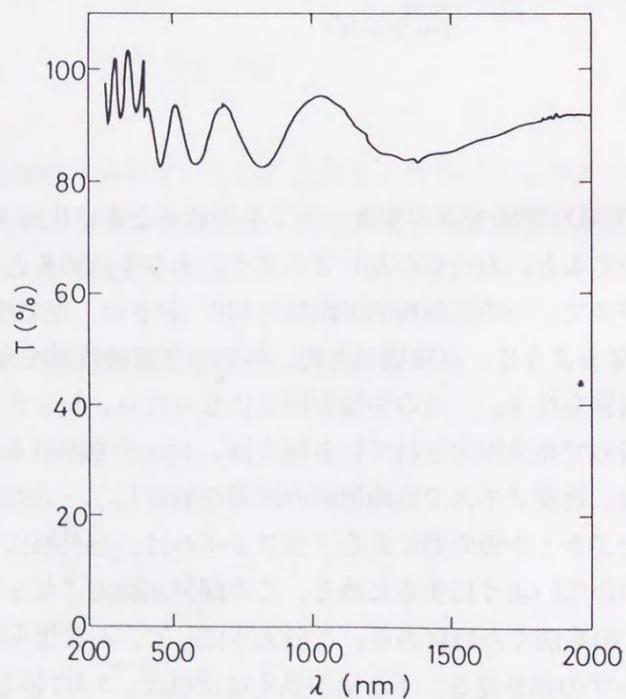
第A-13図のような治具で試料空間を固定する。ネジを締めるときに片効きにならないよう注意する。下手をすると、石英板が割れてしまう。ネジを締めるときはまず、手で軽く締め、ノギスで二つの真鍮板間の距離を 120° おきの三点で測り、これらが同じ ($<0.1\text{mm}$) になるように、真鍮板の内側、外側のネジの位置を変えながら、手でネジの位置の調整を行う。三点の距離が同じになったら、レンチで軽く外側のネジを締める（手締めで充分固定されている場合は、レンチで締める作業は省いてもよい）。締めた後、再度ノギスで真鍮板間の距離を測定し、三点の距離が同じか確かめる。石英板とアルミ管の間にあるグラフォイルは、石英板にアルミ管が直接あたって傷がつかないようにするためと、この部分が高温になったときに両者が反応してひっつくのを防ぐためにある。このようにして、石英板を固定したら、これを通してNaランプの光を見る。干渉縞が見えなければ、3-3に移る。



第A-13図

<3-3>

分光光度計で測定試料部の厚みを測定する。第A-14図に測定結果の一例を示す。



第A-14図 試料部空間の厚み測定結果の一例

400nmおけるとびは、光源を変えたことによって生じたものである。光の干渉により、波長によって光の強度に強弱が現われている。今、光の干渉によって強め合った場合を考え、図のように1番目に強め合っている波長を λ_1 、(l+1)番目に強め合っている波長を λ_2 おくと、

$$2nd = l\lambda_1$$

$$2nd = (l+1)\lambda_2$$

(n:媒質の屈折率)

なる式が成立ち、従って、セルの厚みdは

$$d = \frac{1}{2n \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)}$$

となる。セルの厚みを決定するにあたっては、強め合っている波長 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ 、弱め合っている波長 $\lambda_1', \lambda_2', \lambda_3', \dots$ の中から何組か選んで(できるだけ多く)dを計算し、それらの平均をとった。また、セルの測定領域($\phi 10\text{mm}$)中の場所による厚さの違いを見積もるため、 $\phi 2\text{mm}$ 程度の穴の開いたボール紙で作ったコリメーターを用いて、穴の位置をずらして何箇所か測定した。

測定領域によって極端に(片端が $0.7\mu\text{m}$ で、もう片端が $0.4\mu\text{m}$ のとき等)厚みが違う場合は、光吸収の測定をする際に、測定に用いたい厚み側だけに光が通るようにアルミナ粉末でセルを覆ってやる。この場合、セル厚みの評価は、次のようにして行う。まず、アルミナ粉末で透過光を絞った状態で試料導入後の透過光スペクトルの測定を行う。そして、試料導入前に予め測定した測定部の厚み、又は透過光スペクトルを測定したときに観測された光の干渉から見積もった測定部の厚みを用いて、吸収スペクトルを求める。次に、この吸収スペクトルと、そのセルよりも厚いセルを用いて得られた絶対値の信用できる吸収スペクトルとを重ね合わせ、厚さのはっきりしないセルの厚みがいくらになればスペクトルが重なるかを考える。すなわち、透過光スペクトルを測定したことによって得られた、ある波長における透過率Tを考えると、

$$T = \exp(-\alpha d) = \exp(-\alpha' d')$$

α : 真の吸収係数、 d : 真の試料厚み

α' : 試料厚み補正前の吸収係数、 d' : 補正前の試料厚み

であるから、

$$\alpha d = \alpha' d'$$

よって

$$d = (\alpha' / \alpha) d'$$

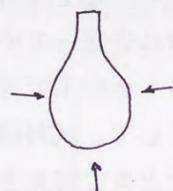
最終的には、以上のように補正して得られた値を測定した試料の厚みとした。尚、 d は d' ほとんど変わらないはずなので、大きく違った場合は再考を要する。

また、紫外領域において、わずかではあるが、石英による吸収が数パーセント観測される。吸収係数を求めるためには、この領域のベースラインをどのように決めるかが問題となる。しかしながら、今回、この領域でえられた試料の透過率の値が数パーセント程度であったので、石英による吸収が最終的な吸収係数に与える影響はほとんど無視できる程度であった。したがって、石英による吸収の補正は特に行わなかった。

□第4工程：バーナーによる溶着作業

<4-1>

バーナーの火口（ひぐち）は25番を選ぶ。火はなるべく強く細くし、まず、第A-15図のように三点を溶着する。三点を溶着しておけば、以後、セル厚みが変わる心配がない。



第A-15図 溶着する三点

溶着するに際しては、火であぶっている最中に決して広い領域を温めないように、一点だけを熱するよう心がける。また、はじめにあぶるときは、石英細工をして不透明になったガラスが、火であぶることによって透明になり、キラッと光ったところで止める。そして、次の一点をあぶる。三点がキラッと光ったら、はじめの点に戻って、前より少し溶けるぐらいで止めて、次の一点をあぶる。この行程を繰り返して、三点が完全にくっつくまで行う。火をあてる方向も重要である。溶着を成功させるためには、特に次の二点に注意する必要がある。

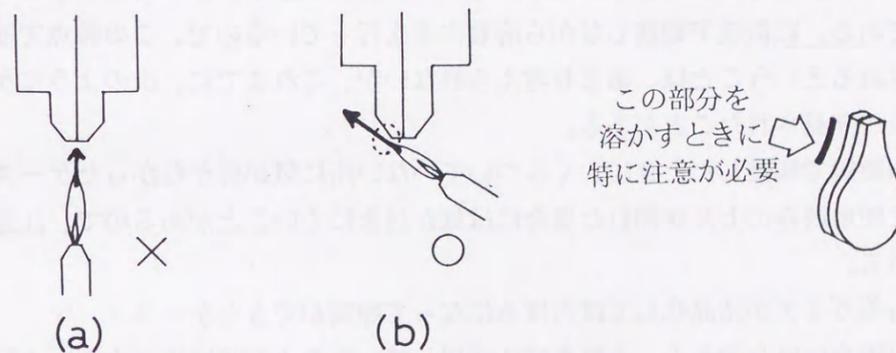
(I) <火の方向がセルの中心に向かわないようにする。すなわち、石英を溶かす火の余熱がセル以外のところに逃げるようにしてやる。>

こうしないと、測定部分の石英がくっついてしまったり、グラファイトがなくなってしまって試料空間が傾いてしまったりする。また、セルとアルミナ管の間のグラフオイルがなくなってしまい、セルが治具からはずれてしまう危険もある。グラフオイルがセルにくっついてしまって取れなくなる場合もある。

尚、溶着作業中、セルが温まってしまうのはある程度避けられないので、持っていた治具が熱くなったら、溶着作業を止めて、セル+治具にドライヤー（冷風）の風を送ってやり、冷えるのを待つこと。持っている手が熱いと、治具を落とすもとにもなるので、このときはあまり焦ってやらない方がよい。

(II) <二つの石英板の隙間と同じ方向に火が向くようにして石英板の隙間に火を入れない。第A-16図参照。>

このようにすると、溶かされた二つの石英板が互いに離れようとして、なかなかひっつかない。第A-16図(b)のようにするとよい。斜めから、隙間と反対側を先にあぶる。そうすると、石英のあぶった部分がキラッと光る。次にもう片方も同様にあぶる。キラッと光る領域がだんだん広がるように交互にあぶっていく。そのうちに、完全に溶かさなくても二つの石英板が自然にくっついていく。ここまできたら、強火で長い時間、溶かしたいところを熱してよい。



第A-16図 火をあぶるときの要領

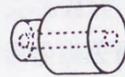
三点を止めることができたなら、止めた点を基点にして、くっついた領域を広げるようにして、溶着作業を続ける。このときも、広い領域を一度に温めず、一点を溶かしては火を当てるのを止め、冷えたら隣を、というのを繰り返す。火の当て方としては点的に、くっついた領域を広げるのは連続的になるようにする。

<4-2>

卓上旋盤、リューターをもちいて、石英棒で第A-17図のような部品を作る。

この部品の径の大きい側を石英管の先に挿入し、つなぎ目をバーナー（25か50番の火口を使用）であぶって溶かす。

上で作った石英管と第3工程で作ったセルをバーナー（25番の火口を使用）で溶着してつなげる。セルをそのまま手でもつと熱いので、まずグラフォイルで包み、その上をカオウールで包んで、細い針金（ $\phi 0.3\text{mm}$ アルメル、クロメル線など）で縛ってやる。



第A-17図 セルと石英管をつなぐ部品。

□第4工程：洩れテスト

ヘリウムリークディテクターを用いて洩れテストを行う。セルに洩れがあると、測定部への試料の導入ができなくなるので、セルに洩れがないかチェックすることは重要である。顕微鏡で観察しながら溶着作業を行っているので、この時点で洩れが発見されるということは、あまり考えられないが、これまでに、次のようなケースで洩れが発見されたことがある。

- ・ <顕微鏡で観察したときに、くっついていない所に気が付かなかったケース>
既に使用済みのセルが割れた場合には気が付きにくいことがあるので、注意が必要である。
- ・ <石英ガラスが結晶化してぼろぼろになって隙間ができたケース>
この場合は厄介である。それまでに使用していた炎より強い炎（大きい火口）で熱し、事態を回避する必要がある。試料厚みが変わることは覚悟した方がよい。

□第6工程：グラファイト焼却

電気炉内に550-650℃で12時間程入れておく。グラファイトが焼却してから後も長い時間熱し続けると石英板同士がくっつく可能性がある。残りのグラファイトが少なくなったら、数時間毎に取り出して顕微鏡でチェックし、焼却しきったら、なるべく早く電気炉内から取り出した方がよい。

また、電気炉内に酸化モリブデン等の不純物が付着している場合に、セルを長時間炉の中に入れておくと、セルに不純物が付着して、測定部のガラスの透明度がひ

どく落ちることがあるので注意すべきである。

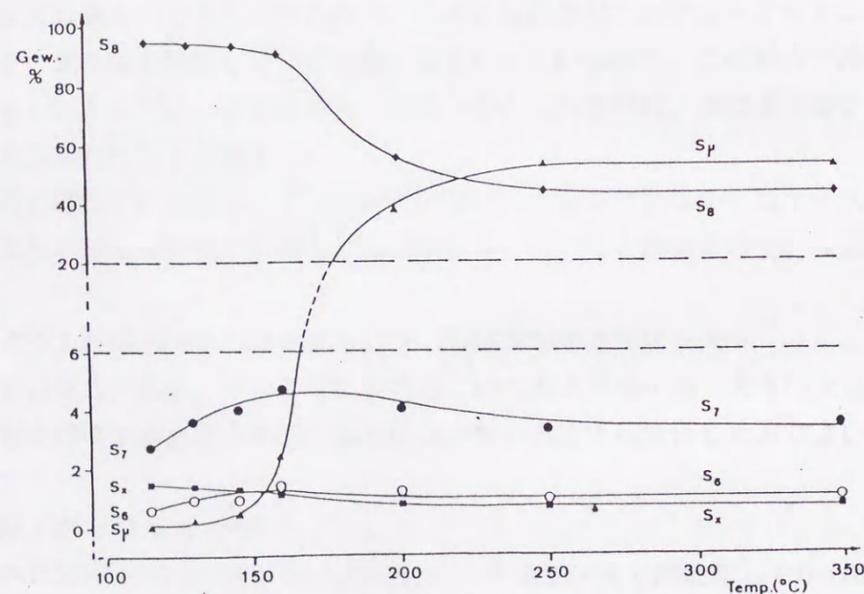
付録B 長寿命生成物として考えられるもののもう一つの可能性

これまでの議論では、長寿命生成物を電荷移動錯体とみだてて考えてきたが、この長寿命生成物は八員環以外の環状分子であるとも考えられており、このことを支持する実験結果が30年もの間イオウを対象として研究を続けてきたドイツの化学者 Steudel を中心として近年次々と提出されている。ここでは、まず(B.1)で、この八員環以外の環状分子説を、これを支持する実験結果を交えて紹介する。続く(B.2)では、電荷移動錯体かリング分子かの検討を行う。

(B.1) 八員環以外の環状分子説

Steudelの提唱する八員環以外の環状分子説

第B-1図はSteudel[70]による、液体イオウを急冷し、ラマンスペクトルを測定してその成分分析を行った結果である。各成分の定量は、予めわかっている各成分固有のスペクトルピークの強度比より求めた。冷却後の温度は-196℃である。



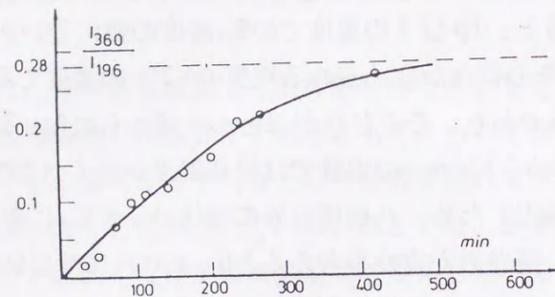
第B-1図 急冷後ラマンスペクトルを測定して求めた、液体イオウにおける各成分の割合[70].
S8: 八員環分子、S μ : 八員環分子、S6、S7、Sxはそれぞれ六員環、七員環、X員環分子を示す。

同じく急冷実験をして得られた第1-16図のKohとKlement[29]によるS μ 濃度の温度変化の結果と比較すると、Tp以下の温度でのS μ 濃度の値に違いがある。KohとKlementの結果ではその存在が認められる程度の1,2%の濃度であるのに対し、Steudelの結果では0.2-0.4%であり、その存在がほとんど認められない値である。この点についてSteudelは、KohとKlementの実験では冷却温度が高く(25℃)、抽出時間が長かった(一分後に抽出)ため、八員環以外の環状分子がS μ に変化してしまったのだらうと考えている。両者の安定性を考えるとS μ より八員環以外の環状分子のほうが安定だと予想され、このような推論が正しいかどうかは慎重な検討を要すると思われる。電荷移動錯体の存在はTp以下の無視できない量の鎖状分子の存在によって考えられたものであるから、ここでS μ が存在するのかどうかは大きな問題である。

また、第B-1図をみてわかるもう一つの特徴は八員環以外の環状分子、なかでもS7やS6がそれぞれ3-5%、1-2%と無視できない程度存在しているということである。このことはTp以下の温度において、八員環分子以外では支配的な役割を果たす可能性があることを示唆する。前述したイオウの凝固点降下は八員環分子とは別種の成分のイオウの存在によって起こると考えられるが、1914年のAten[71]以降、それが八員環以外の環状分子であるという指摘もなされている¹。Wiewiorowskiらは加熱時間に対する凝固点降下から、長寿命生成物が熱平衡状態における濃度まで生成されるのに要する緩和時間を求めたが、Steudelは特に八員環以外の環状分子が生成している可能性を探るため、ラマンスペクトルの測定から、加熱時間に対するS8に対するS7の存在量の時間変化を調べた[70]。加熱温度は122℃である。S8に対するS7の存在量は、これがI(196) (S8のスペクトルピークのある196cm⁻¹におけるラマン散乱光強度)に対するI(360) (S7のスペクトルピークのある360cm⁻¹におけるラマン散乱光強度)の値に比例するとして求めた。第B-2図にこの結果を示す。S8に対するS7の存在量は時間の経過とともに増加しているが、飽和値に達するまでの時間は長く、緩和時間は約200分である。S8に対するS7の存在量の増加はS8→S7なる反応を表わしていると考えられ、Wiewiorowskiらが観測した長寿命生成物がS7のような八員環以外の環状分子である可能性が高い。Steudelはさらに、凝固点降下が生じるときの八員環以外の環状分子の成分量比から計算される平均分子量を求め、それがSchenkとThummler[27]が凝固点降下が起こるときの凝固温度より求めた凝固点降下を起こさせる成分分子の分子量8.1原子とほぼ一致する(130℃で8.3、145℃で8.0)ことを示

¹この考え方は長い時間を経過した後、KrebsとBeine (1967) [72]、Harris (1970) [73]によって受け継がれ、その後、Steudelに受け継がれて現在に至っている。

している[70]²。



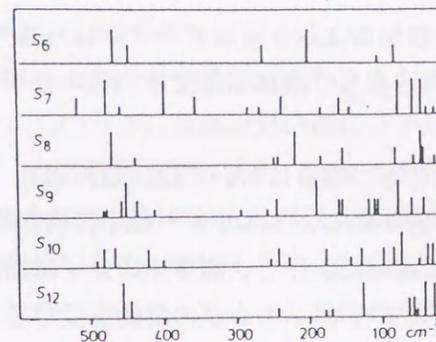
第B-2図 Steudelらが求めたI(196)/I(360)値 (S8のスペクトルピークのある196cm⁻¹におけるラマン散乱光強度に対するS7のスペクトルピークのある360cm⁻¹におけるラマン散乱光強度)の時間変化[70]。

Steudelは、Lallemandが観測した現象、すなわち、CS₂に溶かしたイオウに光を当てると八員環分子とは別種のイオウ分子ができることについても調べ、ラマンスペクトル、高圧液体クロマトグラフィーから、これが八員環以外の環状分子であることを見出している[74]。彼等によれば、Lallemandの実験で観測された黄色いしみはS_μを意味するが、照射によってまず生成されるのは八員環分子以外の環状分子であって、S_μはそこから光量または光の強度を増加させることによって得られるものだとしている³。

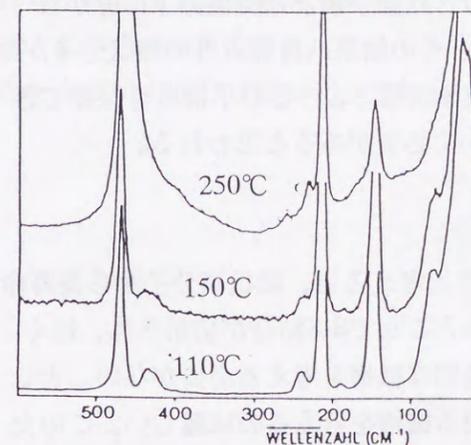
ところで、これらSteudelらの実験結果を解釈するに当たって焦点となることは、“液体状態の成分がそのまま急冷固化した状態で保存されているか”という点である。Steudel自身、250℃以上の温度から急冷して得られるS_μ濃度が約60%で飽和していることについては、ESRや帯磁率の測定結果と矛盾しており、不安定な分子の一部が冷却過程で緩和した結果であると考えている。Steudelが急冷してスペクトルを測定した理由は、S₈と識別できる位置にある八員環以外の環状分子のスペクトルピークが小さく、液体状態では熱的ぼやけのためにわからなくなっていると考えたためである。参考のため、Steudelが測定した種々の環状分子のスペクトルのピーク位置と液体状態、急冷後のラマンスペクトルをそれぞれ第B-3、4、5図に示す[70]。

²Steudel自身も凝固点降下から分子量を求め、130℃で8.1原子、145℃で7.9原子という結果を得ている[69]。

³この黄色いしみが本当にS_μなのかどうかはESRや帯磁率の測定から不対電子が検出されるかによって明らかにすることができる。また、黄色いしみがどのような強度、波長の光を用いたときに観測されるかも生成物が何であるかを判断するための重要なファクターとなる。今後、このような実験を行うことが必要と思われる。

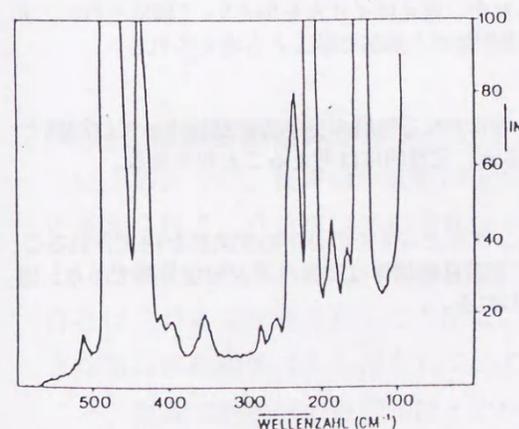


第B-3図 Steudelが測定した種々の環状分子のスペクトルのピーク位置



Temp.	Probe	ν (a ₁ , e ₂)	δ (a ₁)	δ (e ₂)	τ (e ₂)
25°C	α-S ₈	473	219	153	83
110°C	β-S ₈	471	218	151	79/76
150°C	Schmelze	471	218	150	75
250°C	Schmelze	470	216	149	71 (in cm ⁻¹)

第B-4図 Steudelが測定した液体状態ラマンスペクトル



518 (12)	S ₇	360 (16)	S ₇	196 (30)	S ₈
475 (>100)	S ₈	288 (9)	S ₇	175 (13)	S ₇
440 (>100)	S ₈	268 (10)	S ₈ , S ₇	155 (>100)	S ₈
415 (5)	S ₈	243 (80)	S ₈		cm ⁻¹
402 (8)	S ₇	220 (>100)	S ₈		

第B-5図 Steudelが測定した急冷後のラマンスペクトル

確かに急冷後のラマンスペクトルでは S_7 のスペクトルピークがはっきり（特に 360cm^{-1} ）観測されるが、この図をみる限り、液体状態で本当に S_7 が存在するのかわかぬは疑問である。

イオウのように多くの準安定状態をもつ物質においては、急冷過程（あるいはただ単に固化するというだけでも）で何か新しいエネルギー極小に向かう変化が起こることは十分想像できる⁴。固化する過程において、液体中の分子は結晶格子上的ある格子点に配置されなければならず⁵、パッキングの制約を受ける。急冷された場合、それが空間的束縛となって新しい安定相に収まる可能性がある。もし、Tp以下の温度の液体において八原子鎖とそれを取り囲む八員環分子からなる電荷移動錯体のようなものが存在していたとするなら、急冷の過程で八員環分子をある格子点に無理やり置こうとして大きなひずみがかかり、八原子鎖と八員環分子に分かれず、7と9、もしくは6と10などの割合で分離し、その結果八員環以外の環状分子が生成する可能性も考えられる^{6, 7}。急冷によって液体状態における分子構造を保存できるかどうかという問題は、今後とも検討していく必要があると思われる。

Stuedelの考える緩和のプロセス

八員環以外の環状分子が長寿命生成物であると考え、鎖状高分子から長寿命生成物に緩和するときには、鎖状高分子の中のどこかでS-S結合が切断され、短くなった鎖が環状になりさえすればよいので、特別な機構を考える必要がない。ところが、八員環以外の環状分子が八員環分子に戻る機構を考えるのは難しい。このためには一度切れて鎖になってからでないと八員環に戻れないように思える。しかも

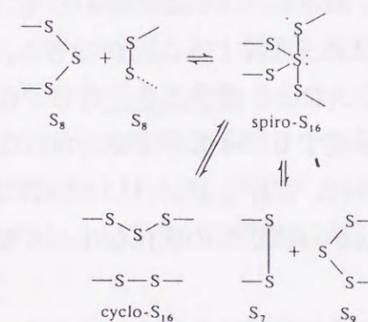
⁴このような視点で研究されたことはこれまでなかったが、例えばイオウを S_8 と S_{16} で構成された二元系と考えると、急冷することによってスピノーダル分解のようなことが起こることも考えられる。

⁵凝固点降下は、溶媒となる液体が固化する過程で、溶質となる物質の分子の存在によって、溶媒となる物質の分子がある格子点に収まるのが邪魔されて生ずると、定性的には考えることができる。

⁶分子結晶において、結晶中の隣接分子周囲のパッキングによってその分子の配向性が決定されることが指摘されている[76]。結晶格子にパッキングするには、電荷移動錯体は非常に不安定なものであり、固化したときには別のものになっている可能性もあると思われる。

⁷Wigand[54]がイオウの光誘起凝固点降下を測定した結果によれば、光照射による“溶ける”イオウと“溶けない”イオウの平衡定数の変化の割合は、温度が低いほど大きい。レーザー照射直後の $\Delta T/T$ の温度変化の結果からは、融点直上ではその値は大きく温度変化しないことがわかっており、Wigandの結果には冷却過程に起因する何か関わっている可能性がある。

ただ切れただけでは8原子単位に戻ることはできないので、数合わせを行いながら、でたらめではなく、ある平衡状態に向かう方向性をもって反応が進行していかなければならない。この点は八員環以外の環状分子が長寿命生成物であると考えられることができるかどうかを検討するにあたって一つの重要なポイントである。Stuedelは第5-6図に示すようなプロセスで八員環以外の環状分子が八員環分子に、またはその逆が起こりうると提唱している[1(e),75]。すなわち、八員環分子から八員環以外の環状分子が生成されることを考えると、八員環分子同士がスピロ化合物のような形で一つの分子になる。このとき接点となる原子は4配位である。その後、16員環分子になるか、7員環分子と9員環分子に分かれる。もしこのような反応が可能であるならば、S-S結合を切断する場合と比べて少ないエネルギーで反応が進むと考えられる。Tp以下の温度では熱的エネルギーのみでS-S結合を切断することは不可能であるので、この点から考えると、このモデルはTp以下の温度で長寿命生成物が生成されることを説明する有力なモデルであるといえることができる。



第5-6図 Stuedelの考える環状分子間の反応機構。

(B.2) 電荷移動錯体かリング分子かの検討

以上のように、長寿命生成物は電荷移動錯体または八員環以外の環状分子であると考えられる。八員環以外の環状分子についていえば、急冷実験から得られた結果という制約はあるものの、その存在は既に確認されている。一方、電荷移動錯体の存在はこれまで確認されたことがない。しかしながら、Wiewiorowskiらの考えたような電荷移動錯体はもし存在していてもそれを確認することは難しいと予想されること、電荷移動錯体のモデルはイオウの重合化を様々な点から説明し得る魅力的なモデルであることから、電荷移動錯体は今もって長寿命生成物としての有力な候補であると考えられる。ここでいくつかの場合について、それぞれのモデルでどこま

で説明し得るか検討していく。

<各成分の割合の温度変化>

Studclが急冷実験から得た液体イオウ中の各成分の温度変化の結果(第5-1図)によれば、Tp前後で急激な変化のある成分はS₈リングとS_μである。八員環以外の環状分子の割合は、Tp以下で若干の変化はあるものの、どの温度領域でもほぼ一定である。このことから、重合化はS₈リング、S_μの間でnS₈リング→S_μなる変化が生じて起こったもので、それ以外の成分は重合化において支配的な要素ではないとまずは考えられる。電荷移動錯体モデルではS₈リングからS_μへの変化が起こっているの、このような各成分の割合の変化をよく説明できる。八員環以外の環状分子モデルで考えた場合だと、これがnS₈リング→S_μ反応における触媒のような働きをすると考えの必要があり、nS₈リング→S_μの変化の説明が複雑なものになりそうである。

また、Tpを越えてから200℃までは、S_μが存在しているのにもかかわらず、不対電子の存在を示唆するESR信号が検出されないことについても考える必要がある。電荷移動錯体の考え方では、鎖状高分子の端のまわりを八員環分子が取り囲んで錯体を形成するために生じる現象と理解することができる。これに対し、S_n(n≠8)リング分子モデルでは、200℃まではS_μが環状高分子として存在していると考え。このため、不対電子の存在を示唆するESR信号は検出されない。200℃以上の温度になると不対電子の存在が確認され、温度上昇に伴いその数は増加するが、これはエントロピーの効果によって環状から鎖状への変化が生じた結果と理解することができる。

しかしながら、このように環状高分子を導入した場合、S_μからS₈リングへの緩和は基本的には単一の機構で起こることになる。このことは、S_μからS₈への緩和が二段階であるという我々の得た結果と矛盾する。

<レーザー光照射によって生じると予想される変化>

-微弱なレーザーパルスを繰返し照射した場合-

繰返しになるが、第3-4図の微弱光を繰返して照射した後のΔT/Tの時間変化は、長寿命生成物の濃度がある臨界濃度を越えたとき鎖状高分子が生成されることを示唆する。電荷移動錯体を考えると、その結合が共有結合と比べると弱いことや、そのような弱い結合で結ばれたものの方向性が顕著なために周辺環境の変化の影響を受けやすいと考えられることから、それらの濃度がある一定の値に達することによって安定でなくなる現象をうまく説明することができる。

これに対し、八員環以外の環状分子を長寿命生成物と考えると、構成要素が多種

多様で、各構成要素の構造不安定性を考慮しながら、間違いなくある臨界濃度で長寿命生成物が不安定化することを説明するには、明瞭さを欠き、難しいように思える⁸。

-単発のレーザーパルスの強度を上げていった場合-

単発でレーザーパルスを照射した場合を考える。

まず、弱いレーザーパルスを照射した場合に電荷移動錯体が生成されていると仮定する。弱いレーザーパルスが照射されると八員環分子が開裂し、短い鎖が生成され、これをまわりの八員環分子が取り囲んで電荷移動錯体が形成される⁹。レーザーパルスの強度を強くしていくと、はじめは生成される電荷移動錯体の濃度が増えるだけであるが、さらにレーザーパルスの強度を強くすると、瞬間的に生成される短い鎖の濃度が高くなる。これによって八員環分子が取り込むことが不可能になり、短い鎖がつながって長い鎖が形成される。

次に、弱いレーザーパルスを照射した場合に八員環以外の環状分子が生成されていると仮定する。弱いレーザー光を照射すると、LP電子が反結合軌道に励起され、八員環分子は不安定になる。不安定になった八員環分子は隣の八員環分子を攻撃し、第B-6図で示したスピロ化合物のような分子をつくる。その後、16原子の環状分子をつくるか、7,9原子で分配された環状分子に分かれるかして八員環以外の環状分子に変化する。レーザー光強度を上げると、同じメカニズムによって八員環以外の環状分子が増えると予想される。ところが電荷移動錯体の場合と違い、このモデル

⁸この場合、統計力学的に平均としてみた不安定さを問題とする必要があると思われる。

⁹電荷移動錯体が生成される際には、光照射によってまず八原子の短い鎖が生成されてから、八員環分子がこれを取り巻くという順序ではなく、電荷移動錯体を作るという形で八原子鎖が生成されている可能性もある。すなわち、まず光照射によってLP電子が反結合軌道に励起される。このままではS-S結合は不安定になるが、直接S-S結合を切断し、安定化するまでには至らない。すなわち、八員環分子中にはσ-S-S結合以外に、LP軌道と軌道が混成することによってできたπ結合的な結合が存在していることが予想され、このために単にLP電子が反結合軌道に励起されて結合次数が1/2減っただけでは、S-S結合が切断されないと考えられる。そこで、隣接する八員環分子の空いた軌道と相互作用して安定化を図ろうとする。しかしながら、そのようにLP軌道出身の電子が介在することによって、隣接する八員環分子と軌道の重なりが生じてしまうと、その原子が三配位結合となって、通常の二配位の状態と比べて不安定になる。そこで、この結果S-S結合が切断される可能性がある。これは、一種のボンドスイッチである。また、この段階でS-S結合が切れるのではなく、ここからもっと別の作用が働いてS-S結合が切断され、電荷移動錯体が生成されることも考えられる。一つはLP軌道から電子が抜けたことによって、この穴埋めをしようとπ軌道を通じて負の電荷が移動し、この結果、光による電子の励起を受けなかった側にも影響が及び、これによってまた別の八員環分子を引き込んでS-S結合が切れる可能性。あるいは、三配位結合でつながった隣の分子には、独立な八員環分子のころに比べると電子が過剰な状態になっているので、この分子がそのまた隣の分子に影響を及ぼし、この八員環分子を引き込んでS-S結合が切れる可能性も考えられる。

では環状分子間の反応しか考慮していないので、さらにレーザー光強度を上げた場合、同じように八員環以外の環状分子が増えるだけで長い鎖の生成は期待されない。Stuedelによれば鎖状高分子は環状高分子からエントロピーの効果によって生成されることになっているので、少なくとも、光誘起によって一気に鎖状高分子が生成されることを考えるのは難しいのではないかとと思われる（第B-7図に図解して示した）。ただし、レーザー光強度を増すことによって、まず八員環以外の環状分子が増え、その後、その系が不安定化して高分子を作るという順番を経て鎖状高分子が生成される可能性は考えられる。

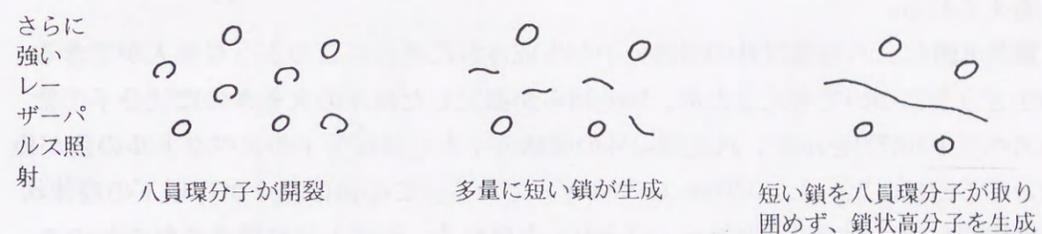
以上のように、単発のレーザーパルスの強度を上げていった時の変化についての思考実験を行うと、電荷移動錯体モデルのほうが実験事実をよく説明できる。このような単純な考え方で果たしてよいのかは、今後さらに検討していく必要がある。

<弱いレーザーパルスを照射して電荷移動錯体が生成されていると考えた場合>

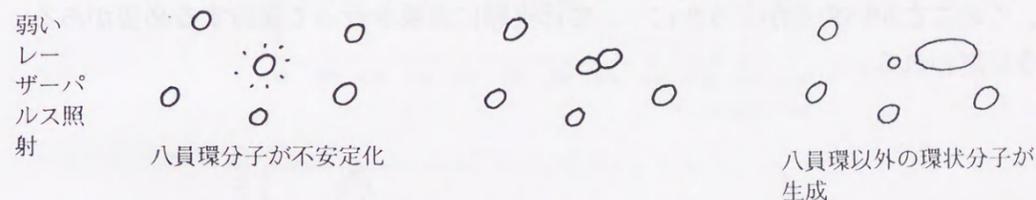


強いレーザーパルス照射

電荷移動錯体増加

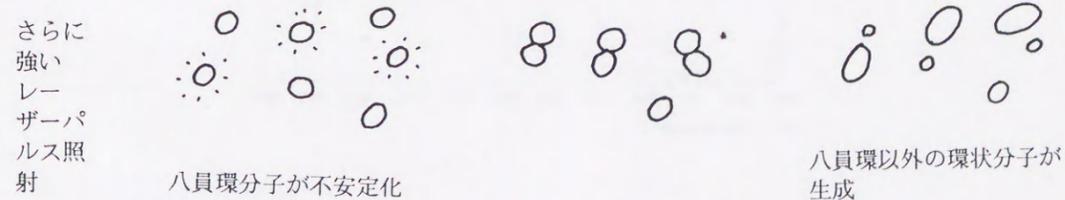


<弱いレーザーパルスを照射して八員環以外の環状分子が生成されていると考えた場合>



強いレーザーパルス照射

八員環以外の環状分子増加



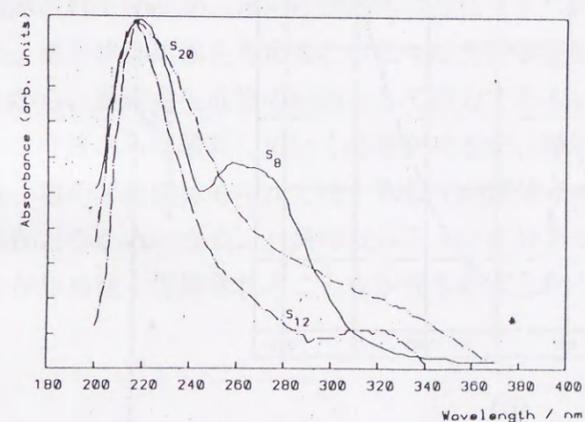
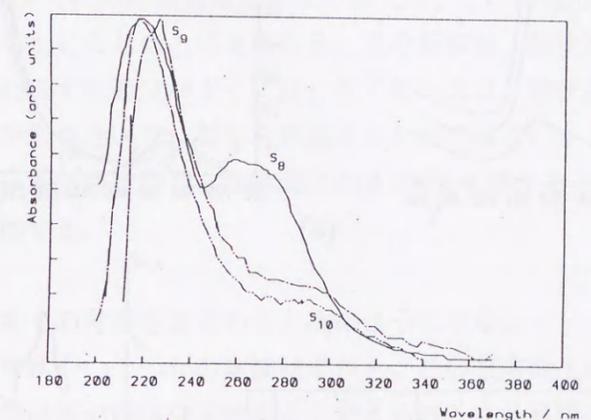
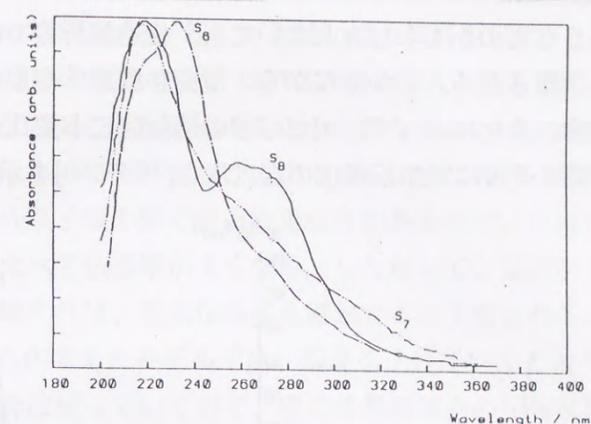
第B-7図 レーザー光照射によって生じると予想される変化。一単発のレーザーパルスの強度を上げていった場合一

<スペクトルのピークの意味すること>

第3-12図をみてわかるように、Tp以下の差スペクトルにおいては約3.5eVに極大が観測される。これは長寿命生成物が生成されたことによって生じたものと考えられる。

3.1.2節で考察したように、差スペクトルの極大値と鎖の割合の間にはよい相関関係があり、この極大が鎖の存在を示している可能性は高い。第3-6図で用いた鎖の割合の値はKohとKlementによるものであるが、SteudelによればこのTp以下のデータは実際よりも大きく見積もっているといわれている。しかしながら、Tp以上で鎖スペクトルの極大値とSteudelらが求めた鎖の割合の温度変化との相関をとっても同じ傾向がみられることから、鎖スペクトルの極大は定性的には鎖の存在に起因するものと考えられる。

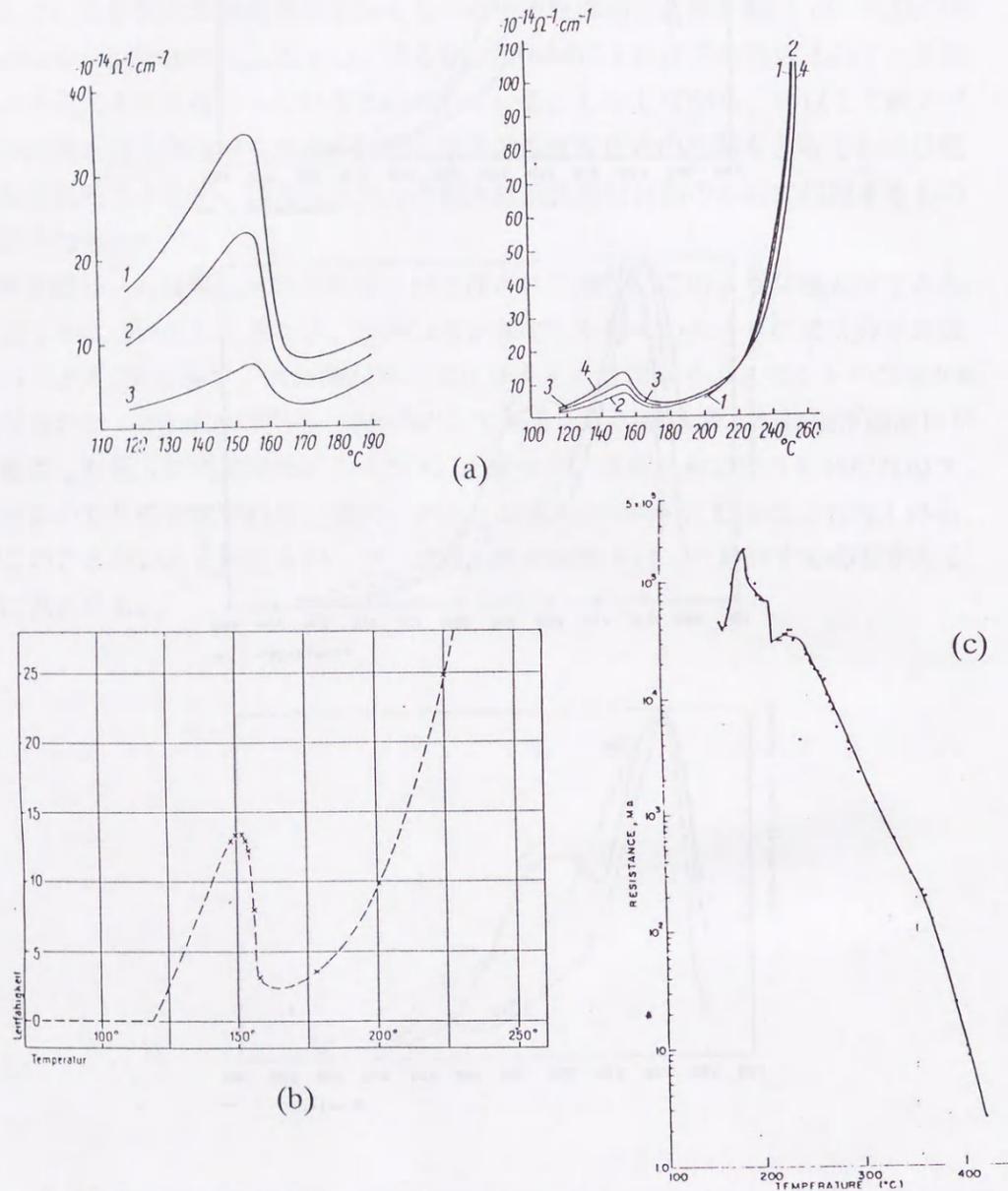
第B-8図に、八員環以外の環状分子が生成された場合にこのような極大ができるのかどうかについて考えるため、Steudelらが測定した種々の大きさの環状分子の紫外スペクトル[77]を示す。八員環以外の環状分子と八員環分子のスペクトルの差が極大となるのは、だいたい320nm (=3.88eV) である。この値は我々がTp以下の液体状態で観測した極大の位置354nm (=3.5eV) と異なる。温度上昇に伴うそれぞれのスペクトルの変化を考慮すれば、差スペクトルの極大が354nmになることも考え得るが、このことがいえるかどうかについては実際に実験を行って検討する必要があるように思われる。



第B-8図 環状イオウの紫外吸収スペクトル[77]. 上から順に、S6,S7とS8、S9,S10とS8、S12,S20とS8のスペクトルをそれぞれ比較している。

<電気伝導度の結果>

電荷移動錯体のようなものも存在していても、構造解析等で直接その確認を行うことは難しいと予想される。しかしながら、電荷移動錯体を形成することによって生じた電子状態の変化によって、電気伝導の振舞いにも変化が生じることは十分に考えられる。第B-9図に電気伝導度の温度変化[78,79,80]を示す。



第B-9図 電気伝導度の温度変化. (a) FeherとLutz [78] のデータ. (b) Wigand [79] のデータ. (c) Vezzoli [80] のデータ. ((c)のみ、電気抵抗で示してある).

図からわかるように、イオウの電気伝導度は融解後、温度上昇に伴って増大するが、Tp直前の155°Cから一転して急激な減少傾向を示す。しかしながら、この減少が続くのも170°Cまでで、170°C以降は再び、温度上昇に伴って増加する。このような電気伝導度の温度変化の奇妙な振舞いは、電荷移動錯体の存在を考えることによって理解することができる。すなわち、電荷移動錯体内では八員環分子と八原子鎖の間で軌道の重なりがあるので、八員環分子がばらばらにしている状態と比べて伝導率がよくなる。したがって、温度が上がって電荷移動錯体の濃度が増えれば、電気伝導度も増加すると予想される。ところが、Wiewiorowskiらが考えたモデルでは、温度を上げていくと電荷移動錯体中の八員環分子の割合は減っていくので、電荷移動錯体内の伝導性は温度上昇に伴って悪くなる。155°Cにおける電気伝導度の極大は、この両者の効果が重なりあうことによって生じたものと考えられる。重合転移後、鎖状高分子が生成されるにもかかわらず伝導度がすぐに良くならないのは、鎖状高分子の端の周りに八員環分子が取り巻いて、錯体を形成するためではないかと考えられる。鎖の濃度が増え、不対電子の存在が確認される200°Cを越えると、電気伝導度が加速度的に増加する。

以上、これまでの考察をまとめると次のようになる。

緩和過程の考察やいくつかの実験結果から、この長寿命生成物は電荷移動錯体または八員環以外の環状分子であると考えられる。八員環以外の環状分子はその存在が確認されているが、電荷移動錯体の存在は未だ確認されていない。しかしながら、電荷移動錯体を考えると、色々な実験事実をよく説明することができることから、長寿命生成物の候補として有力である。長寿命生成物がいずれであるかは今後さらに検討していく必要があるが、検討するにあたって注目すべき点は、電荷移動錯体モデルでは、Tp以下の液体イオウ中においてその存在を示せるかどうかという点、八員環以外のリング分子モデルでは、液体イオウ中の成分が急冷後も保持されることを示せるかどうかという点である。

参考文献

- [1] 液体イオウの重合化を含め、イオウの諸物性をまとめたものとして、次のようなものがある。
 (a) Schenk J. : *Physica* **23** (1957) 325.
 (b) Meyer B Ed.: "Elemental Sulfur, Chemistry and Physics". (1965) Interscience, New York, N.Y.
 (c) Schmidt M and Silbert W : " *Comprehensive Inorganic Chemistry* " **15** (1973), Trotman-Dickenson, Ed. , Pergamon Press. Oxford
 (d) Meyer B : *Chem.Rev.* **76** (1976) 367.
 (e) Steudel R : *Top.Curr.Chem.* **102** (1982) 149.
 (d) 大饗 茂 編「有機イオウ化学—合成反応編—」(1982) 化学同人 p.1.
- [2] (a) 大八木義彦監修 図詳ガッケンエリア教科事典「化学」(1976) 学習研究社 p340. (液体イオウや α イオウ、 β イオウの写真が載っており、色の変化や、粘度、結晶の形を概観することができる.)
 (b) Gould R.F. Ed. : *Advances in Chemistry Series 10 " Sulfur Research Trends "* (1972) American Chemical Society Washington, D.C. 口絵. (-200°Cの結晶イオウから、液体イオウ、600°Cの気体イオウまでの写真が載っており、イオウの色の変化がよくわかる.)
- [3] Cotton F.A., Wilkinson G. and Gaus P.L. : *Basic Inorganic Chemistry 2nd edition* (1976) John Wiley & Sons ; New York. p.94.
- [4] Gibbons D J : *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **10** (1970) 137.
- [5] Steudel R : *Angew.Chem.* **87** (1975) 683 ; *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 655.
- [6] Boschi R and Schmidt W : *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* **9** (1973) 643.
- [7] Petri K D, MacKinnon A and Kramer B : *Solid State Commun.* **36** (1980) 833.
- [8] Miller D.J. and Cusachs L.C. : *Chem.Phys.Lett.* **3** (1969) 501.
- [9] Cook B.E. and Spear W. E. : *J.Phys.Chem.Solids* **30** (1969) 1125.
- [10] Salaneck W R, Lipari N O, Paton A, Zallen R and Ling K S : *Phys.Rev.* **B12** (1975) 1493.
- [11] Bacon R and Fanelli R : *J.Am.Chem.Soc.* **65** (1943) 639.
- [12] Feher F and Hellwig : *Z.Anorg.Allgem.Chem.* **294** (1958) 71.
- [13] West E D : *J.Am.Chem.Soc.*, **81**(1959) 29.
- [14] Braune H. and Moller O. : *Z.Naturforsch.* **9a** (1954) 210.
- [15] Feher F, Gorber G P and Lutz H D : *Z.Anorg.Allg.Chem.* **382** (1971) 135.
- [16] Kellas M : *J.Chem.Soc.* **113** (1918) 903.

- [17] Mondain-Monval P and Schneider P : *Bull.Soc.Chim.* **43** (1928) 1302.
- [18] Shirai T : *Nippon Kagaku Zasshi* **72** (1951) 696.
- [19] Feher F and Hellwig : *Z.Anorg.Allgem.Chem.* **294** (1958) 63.
- [20] Sauer E and Borst B : *Science* **158** (1967) 1567.
- [21] Patel H and Borst B : *J.Chem.Phys.* **54** (1971) 822.
- [22] Wheeler J C, Kennedy S J and Pfeuty P : *Phys.Rev.Lett.* **45** (1980) 1748.
- [23] Kennedy S and Wheeler J C : *J.Chem.Phys.* **78** (1983) 1523.
- [24] de Gennes "Scalling Concepts in Polymer Physics" Cornell University Press (Ithaca and London). (久保亮五監修 高野宏、中西秀共訳「高分子の物理学—スケーリングを中心に—」吉岡書店)
- [25] Petschek R G, Pfeuty P and Wheeler J C : *Phys.Rev.* **34** (1986) 2391.
- [26] Smith A and Holmes W B : *J.Amer.Chem.Soc.* **27** (1905) 979.
- [27] Hammick D L, Cousins W R and Langford E J : *J.Chem.Soc.* (1928) 797.
- [28] Schenk P W and Thummler U : *Z.Elektrochem.* **63** (1959) 1002.
- [29] Koh J C and Klement W, Jr. : *J.Phys.Chem.* **74** (1970) 4280.
- [30] Poulis J A, Massen C H and Leeden P : *Trans.Faraday.Soc.* **58** (1962) 474.
- [31] Gardner D M and Fraenkel G K : *J.Ame.Chem.Soc.* **78** (1956) 3279.
- [32] Kawazoe H, Yanagita H, Watanabe Y and Yamane M : *Phys.Rev.* **38** (1988) 5661.
- [33] Koningsberger D.C. and De Neef T. : *Chem.Phys.Lett.* **4** (1970) 615.
- [34] Bellissent R., Descotes L. and Boue F. : *Phys.Rev.* **B41** (1990) 2135.
- [35] Winter R, Bodensteiner T, Szornel C and Egelstaff P A : *Non-Cryst.Solids* **106** (1988) 100.
 Winter R, Szornel C, Pilgrim W-C, Howells W S, Egelstaff P A and Bodensteiner T : *J.Phys. : Condens.Matter* **2** (1990) 8427.
- [36] Tompson C W and Gingrich N S : *J.Chem.Phys.* **31** (1959) 1598.
- [37] Gerding H and Westrik R : *Recueil des travaux chimiques des pays-bas* **62** (1943) 68.
- [38] Ward A T : *J.Phys.Chem.* **72** (1968) 4133.
- [39] Tamura K and Hensel F : *J.Non-Cryst.Solids.* **59** (1983) 1079.
- [40] Hosokawa S, Matsuoka T and Tamura K : *J.Phys.:Condensé.Matter.* **6** (1994) 5273.
- [41] Powell R E and Eyring H : *J.Am.Chem.Soc.* **65** (1943) 648.
- [42] Gee G : *Trans.Faraday Soc.* : **48** (1952) 515.
- [43] Tobolsky A V and Eisenberg A (a) : *J.Am.Chem.Soc.* **81** (1959) 780.; (b) : *J.Amer.Chem.*

- Soc. **82** (1960) 289.
- [44] Stillinger F H, Weber T A and LaViolette R A : J.Chem.Phys. **85** (1986) 6460.
- [45] Robertson J : Adv.Phys. **32** (1983) 361.
Fukutome H : Prog.Theor.Phys. **71** (1984) 1.
Oka T and Fikutome H : Theor.Phys. **79** (1988) 608.
- [46] 田中一宜編 : アモルファス半導体の基礎 (1982) オーム社
- [47] 嶋川晃一 : 固体物理27 (1992) 829.
- [48] Harrson W.A. "Electronic Structure and the Properties of Solids The Physics of the Chemical Bond " 1980 W.H.Freeman and Company, San francisco p.103. (小島忠宣、小島和子、山田栄三郎訳「固体の電子構造と物性—化学結合の物理—」(1983) 現代工学社 p.111.)
- [49] Robertson J. : Phil.Mag. **34** (1976) 13.
光電子分光の結果は、以下の出典によるものである
Shevchik N. J. , Cardona J.M. and Tejeda J. : Phys. Rev. **B8** (1973) 2833.
Salaneck W.R. , Duke C.B. , Paton A. and Griffiths C. : Phys. Rev. **B15** (1977) 1100.
- [50] Wiewirowski T K and Touro F J : J.Phys.Chem. **70** (1966) 3528.
- [51] Wiewirowski T K,Parthasarathy A and Slaten B L : J.Phys.Chem. **72** (1968) 1890.
- [52] Lallemand A : Compt.rend. **70** (1870) 182.
- [53] Berthelot M (a) : Compt.rend. **70** (1870) 941.; (b) : Ann.Chim.Phys. **26** (1872) 462.
- [54] Wigand A (a) : Z.Phys.Chem. **65** (1909) 442.; (b) : Ann.Phys. **29** (1909) 1., 32.
- [55] Eisenberg A and Teter L.A. : J.Phys.Chem. **71** (1967) 2332.
- [56] Eisenberg A : Macromolecules **2** (1969) 44.
- [57] Semlyen J.A. : Trans.Faraday Soc. **63** (1967) 743,2341. ; ibid. **64** (1968) 1396.
- [58] 後藤廉平、平井西夫、花井哲也共著「レオロジーとその応用」(1962) 共立出版.
- [59] 平井紀光著 実用レーザー技術 (1987) 共立出版.
- [60] Molyneus P.: Water-Soluble Synthetic Polymers : Properties and Behavior, Vol. I and II (1983,1984) CRC Press, Boca Raton, FA.
- [61] Bekturov E.A. and Bakauova Z. Kh.: "Synthetic Water-Soluble Polymers in Solution" (1986) Huthing and Wepf : Basel .
- [62] Zanini and Tauc : Appl.Opt. **15** (1976) 3149.
- [63] Vezzoli G.C., Kisatsky P.J., Doremus L.W. and Walsh P.J. : Appl.Opt. **15** (1976) 327.
- [64] レイリー散乱、ミー散乱について、わかりやすく説明したものとして、以下のようなものがある。

- (a) Jirgensons B. and Straumanis M.E. : A Short Textbook of Colloid Chemistry Second Revised Edition (1962) Pergamon Press,England (玉虫文一監訳 コロイド化学 (1967) 培風館)
- (b) 中垣正幸、福田清成著 コロイド化学の基礎 (1976) 大日本図書
- (c) 早川宗八郎著 物質と光 (1976) 朝倉書店
- [65] LaMer V.K. and Barnes M.D. : J.Colloid Sci. **1** (1946) 71.
Barnes M.D., Kenyon A.S., Zaiser E.M. and LaMer V.K. : J.Colloid Sci. **2** (1947) 349.
Kenyon A.S. and LaMer V.K. : J.Colloid Sci. **4** (1949) 163.
- [66] 土田英俊著 高分子の科学 (1975) 培風館 p18.
- [67] Petschek R.G. : Phys.Rev. **B34** (1986) 1338.
- [68] 高分子学会編 高分子科学の基礎 (1978) 東京化学同人 p171,185.
- [69] (a)好村滋洋著 光と電波 (1990) 培風館 p148.
(b)村田和美著 ホログラフィー入門 (1976) 朝倉書店.
- [70] Steudel R : Z.Anorg.Allg.Chem. **478** (1981) 139. , 156. ,177.
- [71] Aten A.H.W. : Z.Phys.Chem. **86** (1914) 1. ; Z.Phys.Chem. **88** (1914) 321.
- [72] Krebs K. and Beine H. : Z.Anorg.Allg.Chem. **355** (1967) 113.
- [73] Harris R.E. : J.Phys.Chem. **74** (1970) 3102.
- [74] Strauss E.M. and Steudel R : Z.Naturforsch. **42b** (1987) 682.
Mausle H. J. : Diplomarbeit , Techn. Univ. Berlin 1977.
- [75] Steudel R , Passlack-Stephan S. and Holdt G. : Z. Anorg. Chem. **517** (1984) 7.
- [76] Wright J.D. "Molecular Crystals" 1987 Cambridge University Press. (江口太郎訳「分子結晶」1991 化学同人)
- [77] Steudel R: Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **92** (1988) 118.
- [78] Feher V.F. und Lutz H.D.: Z.Anorg.Allg.Chem. **333** (1964) 216.
- [79] Wigand A : Ann.Phys. **29** (1909) 53.
- [78] Vezzoli G.C. : J.Am.Cer.Soc. **55** (1971) 65.

